

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE LA QUALITÉ NATURELLE DES EAUX
SOUTERRAINES DE LA ZONE NICOLET-SAINT-FRANÇOIS, QUÉBEC,
CANADA : ÉTUDE DES TEMPS DE SÉJOURS ET LIENS AVEC LA GÉOLOGIE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR

MARION SABY

FÉVRIER 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de maîtrise Marie Larocque pour son encadrement durant mes deux années de maîtrise. Je la remercie pour son soutien mais aussi sa rigueur, sa présence et surtout la liberté et la confiance qu'elle donne à ses étudiants. Je n'aurais pas pu avoir de meilleur encadrement pour ma maîtrise.

Je tiens ensuite à remercier mon co-directeur de maîtrise Daniele Pinti pour son encadrement, sa présence, mais aussi pour son humour sans faille et sa franchise. Nos échanges et discussions scientifiques m'ont beaucoup apporté dans mon apprentissage du travail de chercheur.

Je tiens aussi à remercier Florent Barbecot pour son aide face à certains de mes questionnements tout au long de la maîtrise et aussi Michel Jébrak et Michel Gauthier pour les discussions géologiques qui m'ont permis d'avancer dans mon travail de recherche ainsi que Jean-François Hélié pour son aide en laboratoire et sa pédagogie.

Je tiens à remercier très chaleureusement tout l'équipe de recherche du laboratoire d'hydrogéologie, à la fois pour leur aide à l'université et sur le terrain mais aussi pour les moments de fête passés ensemble. Je remercie les agents de recherche Sylvain Gagné, Guillaume Meyzonnat, Diogo Barnette, Miryane Ferlatte, Marie-Hélène Graveline, pour leur aide, leur présence et surtout leur gentillesse et leur patience! Je remercie mes compagnons de route depuis le début, Olivier Ferland et Félix Turgeon ainsi que mes collègues, Floriane Moreira, Pauline Méjean, Geneviève Vautour, Marc-André Bourgault,

Karine Lefebvre et Léonora Fleurent, avec qui j'ai pu partager mes craintes, mes moments de doutes, le stress des congrès mais aussi mes moments de joie et quelques bonnes soirées!

Je tiens aussi à remercier Denise Fontaine pour son soutien technique au laboratoire ainsi que Raynald Lapointe. Je voudrais remercier Michelle Laithier pour son aide précieuse dans la réalisation des posters et des figures d'articles.

Je voudrais également remercier le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques pour le financement de cette étude, les organismes de bassins versants, ainsi que les MRC partenaires du projet, et les propriétaires ayant autorisé l'accès à leur propriété pour l'échantillonnage d'eau.

J'aimerais maintenant remercier tous mes amis, ceux que je me suis faits en arrivant à Montréal et ceux d'ailleurs, de m'avoir supporté dans les moments difficiles et d'avoir célébré avec moi à d'autres.

Je veux remercier très chaleureusement toute ma famille et particulièrement, mes grands-parents pour leur soutien hebdomadaire grâce à Skype! Mon frère pour nos moments de déconne et nos moments de déprime. Et mon père, mon exemple, mon soutien infailible, pour toutes nos discussions sur la vie. Je veux aussi remercier mes beaux-parents pour leur soutien, leur compréhension et pour m'avoir accepté avec tellement de gentillesse et de générosité dans leur famille. Sans eux, je n'en serais pas là aujourd'hui.

Enfin, je réserve mes derniers remerciements à mon partenaire de vie, Christophe. Plus qu'un conjoint, c'est mon meilleur ami, mon collègue préféré, mon meilleur compagnon de soirées, tout ça à la fois et tellement plus encore. Il a su me redonner confiance dans les moments de doutes, m'encourager et me soutenir jusqu'à la fin de ma maîtrise.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
RÉSUMÉ.....	ix
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1. Problématique générale.....	1
1.2. État des connaissances.....	2
1.2.1. Utilisation de la géochimie et de la géochimie isotopique.....	3
1.2.2. Utilisation de la géologie historique et économique comme outil de caractérisation hydrogéochimique.....	7
1.3. État des connaissances dans la région d'étude.....	10
1.3.1. Cadre géologique.....	10
1.3.2. Hydrologie et climat.....	11
1.3.3. Cadre hydrogéologique.....	11
1.3.4. Occupation du territoire.....	12
1.3.5. Hydrogéochimie.....	12
1.4. Objectifs.....	12
1.5. Méthodologie.....	14
1.5.1. Échantillonnage et méthodes analytiques.....	14
1.5.2. Datation et caractérisation isotopique des écoulements.....	17
CHAPITRE II	
LINKS BETWEEN GROUNDWATER QUALITY AND LOCAL GEOLOGY IN THE ST. LAWRENCE LOWLANDS AND THE APPALACHIAN PIEDMONT (QUEBEC, CANADA).....	22
2.1. Abstract.....	24

2.2. Introduction	25
2.3. Geology and hydrogeology of the study area	26
2.4. Sampling and analytical methods	28
2.5. Results and discussion.....	30
2.5.1. Groundwater chemistry	30
2.5.2. Groundwater trace elements concentrations	31
2.5.3. $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{14}C groundwater residence times.....	32
2.5.4. Origin of F, Ba, Fe and Mn in St. Lawrence Lowlands rocks supported by a MVT model	35
2.6. Conclusions	37
2.7. Acknowledgments.....	39
2.8. References	40
2.9. Figures.....	49
2.10. Figure captions.....	59
2.11. Tables	61
2.12. Appendix	64
CHAPITRE III	
SYNTHÈSE ET CONCLUSION.....	83
ANNEXE 1 – CARTES (LAROCQUE ET AL., 2015).....	87
ANNEXE 2 – CELLULE D'ÉCHANTILLONNAGE.....	92
ANNEXE 3 – PARAMÈTRES ET DONNÉES.....	93
BIBLIOGRAPHIE.....	95

LISTE DES FIGURES

Figure	page
1.1 : Réactions et processus entrant en jeux dans la composition chimique des eaux souterraines à l'échelle régionale. Tirée de Cloutier (2004) adaptée de Hounslow (1995).....	4
1.2 : Schéma explicatif de la décroissance du tritium et de la concentration en hélium-3 dans le milieu souterrain (d'après Kipfer et al., 2002).....	17
1.3 : Spéciation des espèces dissoutes du CO ₂ en fonction du pH.....	20
2.1 a) Geological map of the St. Lawrence Lowlands with the highlighted border of the Nicolet-Saint-François watersheds. b) The geological profile along the regional flow line.....	49
2.2 Locations of sampling sites for geochemical and specific ³ H, ¹⁴ C, δ ¹³ C and noble gases analysis overlain on the spatial distribution of confinement conditions (after Larocque et al., 2015, modified).....	50
2.3 Piper diagram of groundwater hydrogeochemistry representing groundwater types of the study area.....	51
2.4 Evidence of groundwater geochemistry evolution; a) cationic exchange in groundwater between Ca ²⁺ and Na ⁺ and salty water evidence and; b) evolution of Mg/Ca ratio against pH, indicating the dissolution of carbonates along the flow line.....	52
2.5 Relation between the barium (Ba) concentrations in water along the flow line (geology is superposed to highlight the link with Ba). This relationship highlights the role of local geology.....	53
2.6 a) Relationship between fluoride and calcium. The dashed line represents the dissolution curve of calcium fluorine. b) Fluoride plotted against pH.....	54
2.7 Relationships between a) pH and Eh compared to the Fe/Mn ratio (size of the bubbles). b) Mn concentrations as a function of Fe concentrations.....	55
2.8 Measured ³ He/ ⁴ He ratios corrected for helium air excess (He _{ea}) versus the relative amount of ⁴ He owing to solubility (⁴ He _{eq}) with respect to total helium corrected of air	

excess. The dashed line represents the mixing line between water at the recharge (Air saturated water conditions or ASW with $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio = R_{eq}) and water enriched in terrigenic ^4He (R_{terr}). Dash and dotted lines represent the addition of 20 and 60 TU helium, mixed with a terrigenic component of ratio R_{terr}	56
2.9 a) Measured ^3H activity against the uncorrected ^{14}C activity ($A^{14}\text{C}$). the relation indicates the mixing between a modern and an older common water component in the basin. Numerals on the theoretical mixing line represents the percentage of the older component in the mixing.....	57
2.10 a) ^{14}C ages plotted against Mg/Ca ratio and b) evolution of the Mg/Ca ratio with the decrease of the ^3H activity. These two last plots clearly relate the chemical evolution of groundwater with its residence time and prolonged water-rock interaction.	
c) Relation between the barium (Ba) concentrations and with ^{14}C ages. This relationship highlights the role of prolonged water-rock interactions as major cause of barium enrichments in sampled waters.....	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	page
2.1 ^3H - ^3He and ^{14}C ages of groundwater from Nicolet Saint-François basin.....	62
2.2 Chemical analysis of rocks from the Nicolet Saint-François basin	63

RÉSUMÉ

L'évaluation de la qualité naturelle des eaux souterraines des aquifères de la vallée du Saint-Laurent est un paramètre important à étudier au Québec où 80% de la population vit dans les Basses-Terres du Saint-Laurent, entre Montréal et Québec. Dans cette zone, l'eau souterraine est utilisée principalement pour l'agriculture, l'industrie et l'alimentation en eau potable. Ce projet de maîtrise avait pour objectif d'évaluer la qualité naturelle de l'eau souterraine sur la Zone de gestion intégrée de l'eau (ZGIE) Nicolet ainsi que sur la partie basse de la Zone de gestion intégrée de l'eau Saint-François. Il a été réalisé dans le cadre du *Projet d'acquisition des connaissances sur les eaux souterraines de la zone Nicolet et de la partie basse de la zone Saint-François*, financé par le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Au cours de l'été 2013, 150 puits ont été échantillonnés pour les ions majeurs, mineurs et traces ainsi que pour le tritium (^3H) et les gaz rares dans 20 puits et pour l'activité du radiocarbonate (A^{14}C) et la composition isotopique du ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) dans 10 puits. Ces analyses ont été faites dans le but d'évaluer le temps de résidence des eaux souterraines et d'établir des liens avec l'évolution géochimique de l'eau.

Les résultats montrent une évolution depuis des eaux du type Ca-HCO_3 au niveau de la zone de recharge, en amont, dans le piedmont des Appalaches vers des eaux du type Na-HCO_3 en aval de la zone d'étude, à proximité du fleuve Saint-Laurent. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation progressive des âges obtenus par la datation $^3\text{H}/^3\text{He}$ (tritium/hélium-3) avec des valeurs allant de $4,4 \pm 0,4$ ans en amont à $66,1 \pm 7,5$ ans en aval. Des âges ^{14}C ont également été obtenus pour les mêmes puits (valeurs allant de 280 ± 2 à $10\,210 \pm 80$ ans) suggérant un mélange entre deux masses d'eaux, la première représentant des eaux modernes et l'autre des eaux piégées dans l'aquifère fracturé depuis la dernière déglaciation, il y a environ 12 à 9 ka BP. Localement, les concentrations en baryum, fluor, fer et manganèse atteignent respectivement des valeurs de 90, 2, 18 and 5,9 mg/L, dépassant les seuils de potabilité autorisés par la législation canadienne (valeurs seuils de 1; 1,5; 0,3; 0,05). Les sources de Ba, F, Fe et Mn sont localisées dans les roches paléozoïques (shales, calcaires, dolomies et conglomérats) présentes à la fois au niveau de la plate-forme du Saint-Laurent et des Appalaches. Leur libération dans l'eau souterraine est principalement due au potentiel d'oxydo-réduction de l'eau, au type de géologie ainsi qu'au pH et au temps d'interaction entre l'eau et la roche aquifère.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1. Problématique générale

La gestion et la préservation des ressources en eau sont devenues un enjeu de taille pour la survie de la race humaine. Actuellement, plus d'un tiers de la population mondiale n'a pas un accès direct à une eau de qualité (REF). La pollution anthropique et les changements climatiques menacent à la fois l'eau de surface et l'eau souterraine, le plus important réservoir d'eau douce disponible sur la planète. Sa préservation devient donc une problématique importante si l'homme veut pouvoir subvenir convenablement à ses besoins en eau potable dans les décennies à venir.

Au Canada de manière générale et au Québec en particulier, la ressource en eau souterraine est peu utilisée (environ 30% de la population canadienne s'approvisionne en eau souterraine selon Environnement Canada, 2012) et très mal connue, notamment car les principales grandes villes canadiennes puisent leur eau potable dans des réservoirs de surface. Il est donc apparu important au gouvernement du Québec d'élargir ses connaissances sur cette importante ressource dans le but de la protéger. Cette volonté s'est traduite par la mise en place en 2009 du *Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines* (PACES) qui a pour objectif de « dresser un portrait réaliste et concret de la ressource en eaux souterraines des territoires municipalisés du Québec méridional dans le but ultime de la

protéger et d'en assurer sa pérennité » (MDDEP, 2009). Ce projet de maîtrise a été réalisé dans le cadre d'un projet mené par l'UQAM pour la caractérisation régionale des eaux souterraines de la Zone de gestion intégrée de l'eau (ZGIE) Nicolet et la partie basse de la ZGIE Saint-François. Ce projet a été financé par le Ministère du Développement durable, de l'Environnement, et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC) dans le cadre du PACES.

La pollution d'origine anthropique et le contexte naturel de circulation des eaux dans les aquifères peuvent affecter la composition chimique des eaux souterraines. Les interactions entre l'eau et la roche peuvent engendrer une mauvaise qualité de l'eau et être un facteur d'amplification ou de retardement du mouvement de la source polluante dans le système (Solomon et al., 1995). Il est donc essentiel de comprendre l'histoire géologique (contextes de formation des réservoirs aquifères) ainsi que les processus actuels (variations des paramètres physico-chimiques entraînant le transfert des éléments chimiques de la roche à l'eau) pouvant faire varier sa composition naturelle. Le temps de séjour de l'eau dans un aquifère est un paramètre essentiel à la compréhension de l'évolution de l'eau face à un contaminant, du sens de l'écoulement souterrain, du taux de recharge de l'aquifère et des mélanges entre les masses d'eau. Les eaux souterraines pouvant être affectées à la fois par des pollutions anthropiques et par des contaminations d'origine naturelle, il est important de comprendre leur origine et leur évolution afin d'agir en vue de protéger la ressource.

1.2. État des connaissances

Ce mémoire s'inscrit dans un cadre d'amélioration des connaissances sur un territoire encore peu étudié ainsi que de confrontation avec les études déjà effectuées depuis quelques années. Cette étude vient également faire le lien entre différents outils que sont le calcul des temps de séjours par l'utilisation de la géochimie isotopique et l'occurrence de certains éléments dissous en forte concentration afin de comprendre la dynamique d'ensemble de l'évolution géochimique des eaux souterraines. De plus, la compréhension de l'histoire géologique de la région permet d'élargir certaines conclusions à l'ensemble de la vallée du Saint-Laurent permettant à ce travail de maîtrise de servir de base pour un grand nombre d'études futures pour l'avancement de la recherche scientifique appliquée aux eaux souterraines au Québec.

1.2.1. Utilisation de la géochimie et de la géochimie isotopique en hydrogéologie

1.2.1.1. Hydrogéochimie régionale

Mendenhall et al. (1916) puis Chebotarev (1955) sont les premiers à avoir mis en évidence l'évolution chimique de l'eau souterraine avec la distance, le long de la ligne d'écoulement, à l'échelle régionale. Tòth (1963) a été parmi les premiers à définir trois types de systèmes d'écoulement en régime permanent (locaux, intermédiaires et régionaux), influencés principalement par la topographie. Hem (1985) décrit pour la première fois en détail les interactions possibles entre l'eau et son environnement minéral. Hounslow (1995) décrit quant à lui en détails les processus chimiques qui influencent spécifiquement les eaux souterraines, et en particulier les mécanismes déterminant les caractéristiques des eaux de recharge, les interactions de l'eau avec l'environnement minéral traversé lors de l'écoulement, et les infiltrations secondaires et mélanges avec des eaux de différentes origines.

L'hydrogéochimie fait maintenant partie intégrante des projets de caractérisation hydrogéologique. Il y a plus de 40 ans, Back et Hanshaw (1970) ont été parmi les premiers à mettre en évidence le lien entre la lithologie et la composition chimique des eaux souterraines dans la péninsule de Floride et dans le Yucatan. Depuis, de nombreux travaux ont été effectués à travers le monde sur des aquifères carbonatés, décrivent les processus physico-chimiques contrôlant la composition chimique de l'eau. Hanshaw et Back (1979), répertorient les processus géochimiques majeurs rencontrés dans les aquifères carbonatés. Champ et al. (1979), ont mis en évidence une diminution du potentiel d'oxydo-réduction de la recharge vers la zone d'émergence dans un aquifère confiné. Langmuir (1971), étudie la géochimie des eaux carbonatés dans un aquifère de Pennsylvanie, USA. Plummer et al. (1976), font des travaux sur l'hydrogéochimie des Bermudes. La figure 1.1 montre la complexité des réactions et des processus géochimiques qui entrent en jeux dans un système d'écoulement régional de l'eau souterraine.

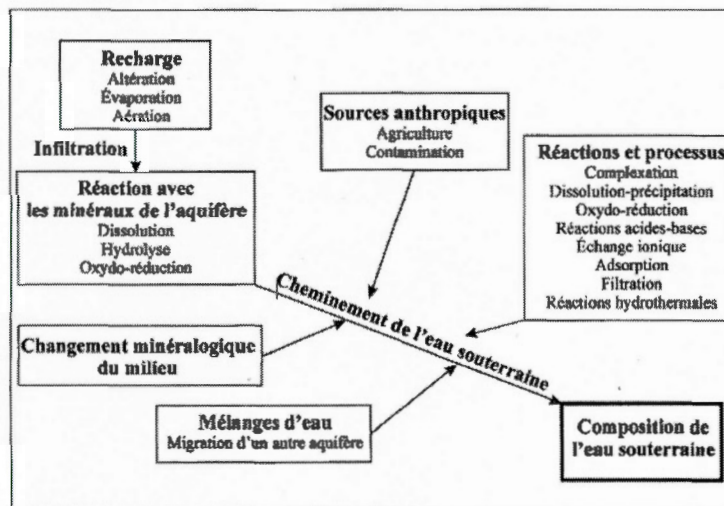


Figure 1.1 : Réactions et processus entrant en jeu dans la composition chimique des eaux souterraines à l'échelle régionale. Tirée de Cloutier (2004) adaptée de Hounslow (1995).

Enfin, Edmunds et al., (1982) décrit l'hydrogéochimie d'un aquifère de grès en Angleterre. Au Québec, les premières études régionales ont été effectuées notamment par Simard (1977; 1978), Paré (1978) et McCormack (1980; 1981; 1982; 1983). Simard (1977), utilisait déjà la mesure du ^{14}C et du ^3H des eaux souterraines comme traceur des écoulements souterrains. Cloutier et al. (2004; 2006; 2008) sont parmi les premiers caractériser l'hydrogéochimie régionale dans le sud du Québec. Ces travaux ont portés sur l'origine et l'évolution géochimique des eaux souterraines du système aquifère des Basses-Laurentides dans les roches sédimentaires paléozoïques des Basses-Terres du Saint-Laurent. Ils se sont appuyés notamment sur des outils tels les statistiques multivariées, l'analyse géochimique des ions majeurs, mineurs et traces, ainsi que sur les isotopes de l'eau, du tritium, du carbone et du strontium.

Riggs (1968) du US Geological Survey, a été l'un des premiers à répertorier les combinaisons d'analyses statistiques multivariées utiles dans le traitement de données hydrologiques. Davis (1986) et Güler et al. (2002) ont ensuite développé ces outils afin qu'ils soient appliqués à des travaux hydrogéochimiques à l'échelle régionale. Parmi ces traitements statistiques, l'analyse

en composante principale (ACP) et la classification ascendante hiérarchique (CAH) sont majoritairement utilisées.

Il est possible de distinguer deux sous-domaines que sont la qualité naturelle des eaux, aussi appelé fond géochimique, et la qualité de l'eau face à l'impact de l'homme. Les normes de qualité dépendent de l'impact d'un élément chimique ou d'une combinaison d'éléments chimiques sur la santé (Santé Canada, 2012). La qualité naturelle de l'eau correspond à la composition chimique d'une eau sans l'influence des activités humaines environnantes (Hem, 1985). Il devient de plus en plus difficile de mesurer avec exactitude le fond géochimique d'une eau tant l'empreinte humaine est maintenant omniprésente (Johansson et al., 1999). C'est principalement grâce aux études de vulnérabilité que l'on est capable d'estimer si une eau est susceptible ou non d'être affectée par les activités humaines (Meyzonnat et al., soumis). Néanmoins, les études portant sur le fond géochimique s'avèrent indispensables comme base pour améliorer la gestion des eaux souterraines à différentes échelles (Edmunds et al., 1987). Bien qu'indispensables, de nombreuses études portant sur la qualité des eaux souterraines se concentrent uniquement sur l'impact humain et négligent l'impact de la qualité naturelle des eaux souterraines. En effet, il est avéré que dans de nombreux cas, l'interaction entre les éléments d'origine humaine et ceux d'origine naturelle est très importante, notamment dans la remédiation de pollutions anthropiques ponctuelles ou diffuses (Cozzarelli et al., 2001).

1.2.1.2. Datation et traçage isotopique

Le traçage des eaux souterraines en vue d'évaluer leur temps de séjour permet de mettre en évidence les vitesses de circulation des eaux dans le milieu, les sens d'écoulement à l'échelle régionale ainsi que les taux de recharge de l'aquifère (Clark et Fritz, 1997; Kazemi et al., 2006). Le ^3H s'avère particulièrement intéressant pour dater les eaux jeunes suite aux essais nucléaires des années 60. Étant disponible en grande quantité, il est devenu un traceur de premier ordre à lui seul mais également en combinaison avec l' ^3He . En effet, le tritium est un élément radioactif qui se désintègre en ^3He tritiogénique. Cette méthode permettant de dater des eaux pouvant avoir jusqu'à 60 ans, elle arrive donc maintenant à sa limite de validité puisque la quantité de tritium issue des essais nucléaires est maintenant très faible. La méthode de datation combinant la décroissance du tritium en ^3He ($^3\text{H}/^3\text{He}$) a été mise au point

par Tolstikhin et Kamenskiy (1969). Elle a ensuite été développée pendant plusieurs années notamment par Torgersen et al. (1977), Takaoka et Mizutani (1987), Poreda et al. (1988), Schlosser et al. (1988, 1989), Aeschbach-Hertig et al. (1998). Solomon et al. (1993; 1995) ont mis en évidence l'importance de cette méthode dans la caractérisation des modèles d'écoulements souterrains ainsi que dans les problématiques de mélange des masses d'eau souterraines d'origine différentes. Mais pour dater des eaux plus anciennes que 60 ans, la méthode $^3\text{H}/^3\text{He}$ n'est plus valide. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres traceurs avec de plus larges gammes d'âges, dont le ^{14}C fait partie.

Le ^{14}C permet de dater des eaux plus anciennes (jusqu'à environ 40 000 ans). L'utilisation de cette méthode dans des aquifères riches en matière organique peut entraîner des biais dans les résultats, c'est pourquoi de nombreuses corrections sont à apporter aux résultats bruts. Ce traceur est maintenant utilisé pour dater les eaux souterraines anciennes (Munnich et Vogel, 1959) grâce à sa demi-vie de 5730 ans. La datation au ^{14}C repose sur la mesure du carbone inorganique et organique dissous (CID et COD) provenant du CO_2 atmosphérique et pénétrant dans la zone insaturée de l'aquifère (Clark et Fritz, 1997). Le ^{14}C se fractionne lors des phases de réaction avec son environnement. Il est donc nécessaire de normaliser sa valeur à celle du carbone-13 ($\delta^{13}\text{C}$) standard de -25‰ (Craig, 1961). Le détail de la méthode sera développé dans la partie 5.2. du mémoire.

Les gaz rares sont utilisés autant pour dater des eaux jeunes qu'anciennes ainsi que pour distinguer les différentes masses d'eau dans un système aquifère. Les isotopes des gaz rares sont cependant délicats à utiliser de par leur nombreuses signatures (atmosphérique, terrigène, mantellique, etc.), parfois difficiles à distinguer. De nombreuses corrections sont également nécessaires pour une utilisation pertinente des résultats.

Le traçage de l'eau souterraine à l'aide des gaz rares est un outil de plus en plus utilisé en corrélation avec d'autres traceurs de temps (Mazor, 1991, Clark et Fritz, 1997), notamment en raison des propriétés chimiques inertes de ces derniers (Mazor, 1991). En effet, comme les isotopes des gaz rares radioactifs ne réagissant pas chimiquement avec l'eau (dissolution) le long de la ligne d'écoulement, ce sont d'excellents traceurs.

La mesure du $\delta^{13}\text{C}$ est également utilisée dans le traçage des écoulements souterrains en milieu carbonaté comme outil de datation indirect (Clark et Fritz, 1997). Elle permet d'obtenir des informations sur les différentes sources de carbone et les réactions ayant lieu dans le sous-sol, en fonction des milieux qu'elle traverse (sol, dépôts meubles, roc sédimentaire ou igné, etc.). Ainsi, il est possible de différencier les apports de carbone dans l'eau, comme le CO_2 atmosphérique ou le carbone issu de la dissolution des minéraux carbonatés (Appelo et Postma, 2005).

Le fractionnement isotopique est un phénomène intervenant dans le cycle de l'eau. Ce dernier permet d'identifier la signature isotopique de l'eau lors de changements de phases telles la condensation ou l'évaporation ainsi qu'en fonction de la situation géographique de l'échantillon analysé. Ainsi, la composition isotopique de l'eau souterraines enregistre la signature de l'eau de pluie au moment de sa recharge dans l'aquifère. La composition isotopique des atomes composant la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) permet ainsi de mettre en évidence des temps relatifs de résidence de l'eau dans l'aquifère ainsi que des mélanges pouvant se produire entre des masses d'eau d'âges et d'origines différents (Clark et Fritz, 1997).

1.2.2. Utilisation de la géologie historique et économique comme outil de caractérisation hydrogéochimique

1.2.2.1. Histoire de la formation des roches aquifères des Appalaches et des Basses-Terres du Saint-Laurent

À la fin du Précambrien (-650 to 600 Ma), une accumulation de chaleur sous la croûte continentale a créé des forces de tension qui ont contribué au développement d'un rift continental au niveau de la chaîne du Grenville (Bourque, 1997). Cette ouverture correspond au paléo-rift de la vallée du Saint-Laurent (Kumarapeli et Saull, 1966). Cela a permis la création de l'Océan Iapetus qui devient alors l'un des plus grands bassins sédimentaires de l'Amérique du nord telle qu'on la connaît aujourd'hui. Alors que l'océan s'approfondit, des carbonates puis des marnes (shales) commencent à se déposer. Au même moment, des fluides hydrothermaux remontent à travers le bouclier Grenvillien à la faveur des failles, jusqu'à l'interface avec les sédiments et l'eau de mer, apportant des éléments dissous tels Ba^{2+} , F^- ,

Fe^{2+} and Mn^{2+} alors que la matière organique se dépose depuis la surface (Carignan et al., 1997).

À partir de ce moment et alors que les processus de diagenèse se mettent en route, plusieurs réactions géochimiques permettent le piégeage des éléments traces et de la matière organique dans les roches en formation (Paradis et Lavoie, 1996). À la fin du Cambrien (-500 Ma), une zone de subduction nouvellement créée amène à la formation d'un arc insulaire volcanique. Ce volcanisme a probablement relâché d'importantes quantités d'acide fluorhydrique (HF) dans l'atmosphère et dans l'océan à travers les fumées volcaniques pendant le dépôt des argiles (Bourque, 1997). Ce phénomène a pu créer des conditions acides favorables à l'adsorption du fluor provenant des fluides hydrothermaux dans les argiles (Hem, 1985; Hounslow, 1995). La subduction inverse alors le mouvement des plaques et entraîne la fermeture progressive de l'Océan Iapetus pendant que l'ensemble des processus précédents continuent d'avoir lieu. Autour de 450 Ma, à la fin de l'Ordovicien, la fermeture de l'océan continue jusqu'à la collision de l'arc insulaire avec la marge continentale de la Laurentia, entraînant ainsi la première étape de la formation des Appalaches, l'orogène Taconienne (Bourque, 1997). Cet événement sépare l'Océan Iapetus d'un côté et les roches sédimentaires non-déformées de la Plate-Forme des Basses-Terres du Saint-Laurent de l'autre, le long de la ligne de Logan. La réactivation des failles du Rift de la vallée du Saint-Laurent se produit pendant le Dévonien et le Mésozoïque, permettant à nouveau la remontée de fluides hydrothermaux et amenant à la mise en place de veines riches en fluor et en fluor-baryum à l'intérieur de roches Cambro-Ordoviciennes (Carignan, 1989; Carignan et al., 1997). La dernière période de l'orogène appalachienne se déroule durant la fin du Dévonien. À partir de ce moment, les roches, remontées à la surface, commencent à être érodées par les eaux météoriques à la surface et altérées plus en profondeur par la circulation des eaux souterraines et des saumures, entraînant l'oxydation des roches et des sulfures précédemment formés.

350 Ma plus tard, l'épisode de la Mer de Champlain (9 000 à 12 000 ans BP) recouvre en partie la plate-forme Cambro-Ordovicienne d'argiles marines le long de la vallée du Saint-Laurent (Parent et Occhietti, 1988), confinant ainsi la partie basses des aquifères de la zone et amenant de l'eau saline (Cloutier et al., 2010). Ce confinement entraîne depuis une réduction progressive de l'eau souterraine en empêchant de l'eau jeune et riche en oxygène de se

recharger à ces endroits. La mise en place de ces formations géologiques entraîne la concentration importante de certains éléments tels le baryum, le fluor, le fer et le manganèse parfois de façon économique.

1.2.2.2. Mississippi Valley Type (MVT) et Sedimentary Exhalative (SEDEX)

C'est dans ce type contexte que les gisements du genre MVT et SEDEX ont été décrits. En effet, ce type de gisements se retrouve la plupart du temps en contexte sédimentaire (Jébrak et Marcoux, 2008). La limite entre les deux est parfois difficile à distinguer et ils sont souvent retrouvés de façon combinée comme c'est le cas sur la zone d'étude. Les gisements de type MVT se forment habituellement en contexte de plate-forme, la plupart du temps en lien avec des dépôts silicatés (lorsque le continent est proche) à carbonatés (plus loin au large de l'océan) et sont reconnus pour leur potentiel en Pb et Zn (plusieurs indices retrouvés dans les Basses-Terres du Saint-Laurent (Globensky, 1987)) mais aussi en Ba et F (Ohle, 1959). Les gisements de type SEDEX se forme pour leur part en milieu marin plus profond et se mettent en place dans des shales. Ils sont connus également pour leurs teneurs en Pb, Zn et Ba (Klau et Large, 1980; Leach et al., 2005). Des carbonates, oxydes et sulfures de fer et de manganèse sont pratiquement toujours reliés aux gisements de type MVT et SEDEX mais rarement dans des concentrations économiques.

Pour que ces environnements de dépôts deviennent des gisements économiques, il est nécessaire qu'il y ait un apport important d'éléments dissous, soit par érosion du bouclier, soit par apport hydrothermal. L'ouverture du rift associé à la vallée du Saint-Laurent, conjugué à l'érosion de la chaîne grenvillienne a permis un apport suffisant pour permettre une concentration pouvant être économique à certains endroits (Gisement de type SEDEX d'Upton, Paradis et Lavoie, 1996). Cette activité hydrothermale associée à un volcanisme insulaire reconnu durant cette période vient appuyer la cohabitation des deux types de contextes propices à de fortes concentrations en Ba, F, Fe et Mn dans les roches constituant les aquifères de la zone d'étude.

1.3. État des connaissances dans la région d'étude

1.3.1. Cadre géologique

La ZGIE Nicolet et la partie basse de la ZGIE Saint-François sont situées à mi-chemin entre les villes de Montréal et Québec sur la rive sud du fleuve Saint-Laurent, dans la région Centre-du-Québec au Canada (Figure 2.1a). Cette zone se situe à cheval sur deux provinces géologiques que sont la Plate-forme Cambro-Ordovicienne des Basses-Terres du Saint-Laurent en aval et le piedmont de la Province des Appalaches en amont (2.1a). Entre ces deux ensembles, se trouve la ligne de Logan qui correspond au chevauchement des Appalaches sur les unités sédimentaires de la vallée du Saint-Laurent. Sur la zone d'étude, la séquence sédimentaire des Basses-Terres du Saint-Laurent est formée de trois groupes de roches constituées majoritairement de shales carbonatés, de grès, de calcaires et de dolomie (Globensky, 1987). Pour le piedmont des Appalaches, ce sont les schistes et ardoises, les shales, grès et calcaires qui dominent le contexte géologique (SIGEOM, 2014).

Les dépôts quaternaires se situent en discordance par-dessus les formations géologiques précédentes (Annexe 1). Les dépôts de base couvrant l'ensemble de la zone se composent de tills déposés lors de la dernière déglaciation. Ces tills sont recouverts de dépôts glaciolacustres, sableux et organiques surtout du milieu de la zone jusqu'en amont. En aval, les dépôts sableux sont majoritairement, eux-mêmes recouverts par une épaisse couche d'argile de la Mer de Champlain (Larocque et al., 2015). Concernant la composition du sol, le schéma retrouvé sur la zone d'étude est assez hétérogène (Annexe 1). Les dépôts sableux dominant surtout dans la partie basse et centrale alors que l'argile se retrouve en passées à l'intérieur du sable faisant ainsi varier sa capacité à drainer l'eau de la surface vers le sous-sol. Plus en amont, on retrouve les zones de dépôts organiques correspondant également grossièrement aux zones de milieux humides. Le piedmont appalachien est surtout couvert de dépôts issus de tills que l'on retrouve également en aval mais de façon discontinue. Finalement les fonds de vallée dans le piedmont des Appalaches sont recouverts de till remanié (Larocque et al., 2015). Les analyses géochimiques de la roche sont peu nombreuses de manière générale.

1.3.2. Hydrologie et climat

Le climat sur la zone d'étude est considéré comme continental et humide. Les précipitations moyennes y sont de 1018 mm/an réparties entre la neige l'hiver et la pluie l'été ce qui en fait une région assez humide. L'évapotranspiration est très contrastée entre l'hiver et l'été avec environ 480 mm/an en moyenne (Larocque et al., 2015). Le sol est recouvert de neige en moyenne cinq mois par an et les températures varient entre -30°C l'hiver et +30° l'été (Environnement Canada, 2012).

1.3.3. Cadre hydrogéologique

Sur la zone d'étude, la carte piézométrique montre que les niveaux piézométriques s'échelonnent entre 10 et 505 m (Annexe 1) avec une profondeur moyenne de la nappe de 4,4 m sous la surface du sol (Larocque et al., 2015). L'écoulement régional de l'eau souterraine se fait des Appalaches (sud-est) vers le fleuve Saint-Laurent (nord-ouest). Les principales rivières de la zone d'étude, la Saint-François, la Nicolet Sud-Ouest et la Nicolet, drainent largement la nappe sur un rayon allant de 3 à 5 km, particulièrement en aval. En amont, les écoulements souterrains sont moins influencés par le drainage des rivières mais plus par les gradients topographiques marqués. Les gradients hydrauliques sur la zone d'étude sont variables, particulièrement dans les Appalaches où ils peuvent être très accentués par les vallées encaissées (ordre de grandeur de 10^{-2} m/m) et moins prononcés en plaine (ordre de grandeur de 10^{-3} m/m).

La coupe hydrostratigraphique (c.f. Figure 2.1b) permet de visualiser les zones préférentielles de recharge qui sont situées en majorité dans les Appalaches ainsi que dans les zones libres de dépôts argileux confinants. Les zones de drainage des eaux souterraines vers la surface sont situées au niveau des rivières majeures pour les eaux de surface ainsi qu'au niveau du fleuve Saint-Laurent pour les eaux plus profondes. La majorité des aquifères captifs sont situés sous les argiles de la Mer de Champlain, à l'aval du bassin, alors que certains se situent sous les vallées enfouies et recouvertes d'argiles au niveau des rivières Saint-François et Nicolet. L'aquifère de la partie amont de la zone d'étude est libre et par endroits semi-captif (Figure 2.2).

1.3.4. Occupation du territoire

La population totale vivant sur le territoire est d'environ 150 000 habitants. Les deux plus grosses villes de la zone sont Drummondville à l'ouest et Victoriaville à l'est (Figure 2.2), comptant respectivement 71 852 et 43 452 habitants. Le territoire est occupé majoritairement par l'agriculture (48,0%) et la forêt (44,8%). La plus grande partie de l'agriculture se situe en aval de la zone, le long du Fleuve Saint-Laurent ainsi que dans la partie centrale. Les principales cultures sont le maïs (27,0%), le foin (22,4%) et le soya (19,8%). Plus on monte vers le piedmont des Appalaches et plus la proportion de terres boisées augmente par rapport aux terres agricoles. Le reste est divisé entre les routes, les zones urbaines, l'eau (lac, rivières) et les milieux humides (Larocque et al., 2015) (Annexe 1).

1.3.5. Hydrogéochimie

Des campagnes d'échantillonnage des eaux souterraines ont été effectuées au début des années 1980 par le gouvernement du Québec dans le cadre d'un programme de connaissances intégrées sur les eaux souterraines sur le bassin versant de la rivière Nicolet (Paré, 1981a) ainsi que sur le bassin versant de la rivière Bécancour et Yamaska (Paré, 1981b; 1978), des bassins connexes à la zone d'étude. Ces études mettaient déjà en évidence des concentrations en fer et en sels dissous supérieures à la norme esthétique (Santé Canada, 2012) requise pour l'aquifère fracturé et selon une répartition spatiale similaire aux résultats trouvés sur la zone d'étude (augmentation des concentrations en allant vers l'aval) dans le cadre de ce projet de maîtrise. De récentes études effectuées dans le cadre de la mise en valeur des ressources en gas de shale au Québec, ont quant à elles mis en évidence la présence de méthane, d'hélium et de radon en concentrations significatives dans les eaux souterraines de la zone d'étude (Pinti et al, 2013; Pinti et al., 2014). Bien que de nombreuses anomalies géochimiques aient été notées sur la zone d'étude, très peu de travaux se sont penchés sur la raison de ces dépassements.

1.4. Objectifs

L'objectif général de ce mémoire est de comprendre les processus à l'origine de la concentration des éléments chimiques de l'eau souterraine de la zone Nicolet et de la partie

basse de la zone de gestion intégrée de l'eau Saint-François ainsi que les processus de libération et de mise en solution de ces éléments. Les objectifs spécifiques sont :

1. De comprendre le lien entre la géologie et les différentes masses d'eau souterraines présentes sur la zone d'étude.
2. De déterminer des temps de séjour des eaux souterraines.
3. De comprendre les processus à l'origine de la concentration des éléments chimiques dans la roche aquifère et dans le milieu environnant à l'aide de modèles préétablis.
4. De montrer quels sont les processus à l'origine de la libération des certains éléments de la roche vers le milieu aqueux.

La démarche méthodologique pour atteindre ces objectifs est la suivante. L'accent sera porté dans un premier temps sur l'identification des processus impliqués dans l'évolution hydrogéochimique des eaux souterraines à l'échelle de la zone d'étude. Ceci sera réalisé par l'analyse de données chimiques de base (ions majeurs, mineurs et traces). Dans un second temps, les temps de séjour des eaux souterraines seront déterminés à l'aide de deux outils de datation à spectres différents que sont le ^3H et le ^{14}C afin de déterminer si une ou plusieurs masses d'eau d'âge différents sont présentes sur la zone d'étude, mettant en évidence des mélanges entre les masses d'eau. Les résultats seront confrontés aux données disponibles sur les bassins versants voisins. Dans un troisième temps, l'accent sera porté sur l'identification de l'origine des éléments dissous dans l'eau souterraine et que l'on retrouve en quantité dépassant les normes de potabilité. Il sera donc nécessaire de déterminer les processus géologiques à l'origine de la concentration des éléments dans la roche aquifère actuelle. Finalement, les processus actuels permettant la libération des éléments de la roche vers l'eau souterraine seront déterminés à l'aide des données géochimiques des eaux souterraines et de la roche aquifère ainsi que grâce à la connaissance de la géologie locale et régionale. Ceci sera effectué dans le but de comprendre l'hétérogénéité dans l'occurrence de ces éléments dissous sur l'ensemble de la zone d'étude, ainsi qu'à l'échelle de la vallée du Saint-Laurent.

Ces travaux permettront de mettre en évidence l'utilité de certains éléments comme traceurs de l'évolution géochimique de l'eau dans le milieu souterrain ainsi que de brosser un portrait général de la qualité naturelle des eaux souterraines de la zone d'étude. Ceci permettra la mise en place de solutions concrètes visant à améliorer la protection, la gestion et l'alimentation en eau potable de la zone d'étude concernée. Cette étude a pour but d'amener une vision et des connaissances nouvelles et originales sur la compréhension de la qualité naturelle des eaux souterraines à la fois sur la zone à l'étude mais aussi sur l'ensemble de la vallée du Saint-Laurent dont le contexte est similaire à la zone d'étude.

1.5. Méthodologie

1.5.1. Échantillonnage et méthodes analytiques

Au cours de l'été 2013, 150 échantillons d'eau souterraine ont été prélevés dans la région d'étude provenant de forages au roc uniquement. La stratégie d'échantillonnage visait à couvrir l'ensemble de la zone d'étude de façon homogène, de sorte à caractériser au mieux l'hétérogénéité du milieu. L'échantillonnage s'est fait à une résolution d'environ 25 km² le long de transects transversaux et longitudinaux permettant de couvrir au mieux la zone à l'étude (Figure 2.2).

Les puits échantillonnés sont des puits de particuliers (121), des puits municipaux (15), des forages au roc (9) et des piézomètres (5) mis en place dans le cadre du projet PACES. Tous les puits ont été échantillonnés, en amont de tout système de traitement. Ils ont été purgés trois fois de leur volume pour les forages PACES ou jusqu'à stabilisation des paramètres physico-chimiques mesurés (température, pH, conductivité, potentiel d'oxydo-réduction (ORP)) pour les puits privés selon le protocole établi par le GRIES (GRIES, 2011). Pour collecter les échantillons, l'eau a circulée dans une cellule d'échantillonnage (Annexe 2). Cette cellule est composée d'un bloc de PVC dur percé de quatre trous verticaux et un horizontal à la base pour permettre à l'eau de circuler à travers. Les trous verticaux peuvent recevoir des sondes mesurant les paramètres physico-chimiques pendant l'échantillonnage. La cellule est également composée d'un tube d'entrée et d'un tube de sortie d'eau ainsi qu'un tube équipé d'un porte-filtre pour les échantillons nécessitant une filtration préalable. L'échantillonnage des gaz rares s'est fait dans des tubes en cuivre d'environ 14 cm³ remplis

d'eau et scellés afin d'éviter au maximum la diffusion des gaz dans le réservoir contenant l'eau et d'empêcher l'air atmosphérique de rentrer en contact avec l'eau souterraine. Une fois que tout l'air est sorti du tube de cuivre, il est écrasé de chaque côté grâce à des mâchoires métalliques fixées aux deux extrémités du tube et stocké à température ambiante jusqu'à analyse.

Les échantillons d'eau ont été analysés pour une quarantaine de paramètres physico-chimiques de qualité de l'eau, le ^3H , les gaz rares et le ^{14}C . L'annexe 3 résume les méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour chacun des groupes de paramètres analysés. La chimie générale de l'eau (ions majeurs, mineurs, éléments traces) ainsi que l'alcalinité ont été mesurés dans un laboratoire privé de Montréal. Les échantillons ont été conservés à 4°C pendant tout le temps de stockage et de transport. La mesure de HCO_3^- a été calculée à partir de l'alcalinité mesurée par titration à pH 4,5 et à l'aide du logiciel Diagramme (Simler, 2013). La première étape de l'analyse des données hydrogéochimiques consiste à vérifier l'électro-neutralité de chaque échantillon d'eau analysé. L'électro-neutralité ou balance ionique permet de vérifier si la concentration en cations majeurs (Ca, Mg, Na, K) est égale à celle des anions majeurs (HCO_3^- , SO_4 , Cl). Une tolérance de 10% est acceptée entre les deux résultats. Au-delà de cette valeur chaque échantillon est rejeté définitivement de tout traitement supplémentaire. Dans un second temps et toujours à l'aide des ions majeurs, il est possible de déterminer les différents groupes d'eau présents sur la zone à l'étude à l'aide d'un diagramme de Piper. Pour cela, c'est la concentration la plus forte en anions ainsi qu'en cation qui est gardée pour créer un groupe d'eau.

Les gaz rares ont été analysés à l'Université du Michigan au Noble Gas Laboratory, à l'Université de Tokyo au Atmospheric and Ocean Research Institute (AORI) ainsi qu'à l'Université du Québec à Montréal au Laboratoire des Gaz Rares à Montréal (GRAM) (tous, sauf l' ^3He). Pour les échantillons analysés à l'université du Michigan, le tube de cuivre est connecté à un système d'extraction qui envoie les gaz rares dans un spectromètre de masse MAP-215. Ensuite, les gaz extraits passent à travers deux absorbeurs pour enlever ceux qui sont réactifs et entrent dans le spectromètre de masse grâce à un séparateur cryogénique. Les températures du séparateur cryogéniques sont calibrées à 35, 65, 200, 215 et 270 K pour l'analyse de l'He, Ne, Ar, Kr et Xe respectivement. Le ^4He , ^{20}Ne et ^{40}Ar sont mesurés à l'aide

d'un détecteur de Faraday et tous les autres isotopes des gaz rares ont été mesurés à l'aide d'un multiplicateur d'électron en mode de comptage ionique. Avant chaque analyse, une quantité calibrée d'air standard a été analysée suivant la même procédure. Pour plus de détails sur la procédure analytique des gaz rares à l'Université du Michigan, voir Ma et al. (2005). Les échantillons analysés à l'université de Tokyo sont dégazés hors ligne à l'aide d'une ligne spécifique d'extraction utilisant une pompe turbo-moléculaire. Les gaz extraits sont récupérés dans une ampoule de verre enrichie en plomb qui est connectée à une ligne en acier inoxydable pour purification et séparation de l'hélium.

Le tritium (^3H) a été analysé à l'Université de Waterloo au Environmental Isotope Laboratory (EIL). La technique utilisée pour la mesure du tritium est le comptage par scintillation liquide (LSC). Les échantillons sont concentrés 15 fois par électrolyse puis comptés. La limite de détection pour les échantillons enrichis est 0,8 TU (Heemskerk and Johnson, 1998). L'unité de tritium s'exprime en TU (Tritium Unit) et correspond à 0.11919 Bq/L d'après le rapport de l'IAEA, 2000.

Les échantillons pour l'analyse en ^{14}C et $\delta^{13}\text{C}$ ont été envoyés au laboratoire Beta Analytic Inc. à Miami en Floride. Ils ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse par accélérateur (AMS). La méthode consiste à accélérer les ions jusqu'à une très haute énergie cinétique à l'aide d'un accélérateur électrostatique Tandem avant d'analyser leur masse. L'unité s'exprime en pMC soit le pourcentage de carbone moderne.

Finalement, sept échantillons de roche prélevés lors des forages PACES (Figure 2.2 et Tableau 2) ont été analysés pour la géochimie de roche totale au laboratoire ACME Lab à Vancouver. Les échantillons ont d'abord été broyés à 80% à travers un tamis 10 (2 mm) et ensuite pulvérisés à 85% à travers un tamis 200 (75 μm). Au laboratoire, les poudres ont été mélangées à une solution de $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, fusionnées et dissoutes dans de l'acide nitrique de grade ACS et analysées par ICP pour les éléments majeurs et par ICP-MS for les éléments mineurs. Le carbone (TOT/C) et les sulfures (TOT/S) totaux ont été mesurés en utilisant la méthode Leco (LECO Corporation, 2007).

1.5.2. Datation et caractérisation isotopique des écoulements

1.5.2.1. Datation $^3\text{H}/^3\text{He}$

Le principe de base de cette méthode est l'utilisation d'un élément radioactif père (le tritium) qui libère un élément fils (^3He) par décroissance, permettant ainsi d'estimer le temps écoulé depuis l'introduction de l'élément radioactif dans le milieu fermé (dans notre cas, l'aquifère). Pour cela, il est nécessaire de mesurer la concentration en éléments fils stockés dans le milieu depuis la fermeture du système (Figure 1.2). La différence avec la méthode $^3\text{H}/^3\text{He}$ est que l'élément fils (^3He) créé à partir de la décroissance du tritium, est un gaz rare (ou gaz noble). L'hélium a la propriété intrinsèque d'être inerte (il n'interagit pas avec son milieu) et stable (non-radioactif). Ainsi, lorsque l'on travaille sur la datation de milieux tels que l'eau, il est important de le faire avec des outils représentatifs de ce milieu, sans qu'il y ait d'échanges chimiques avec celui-ci.

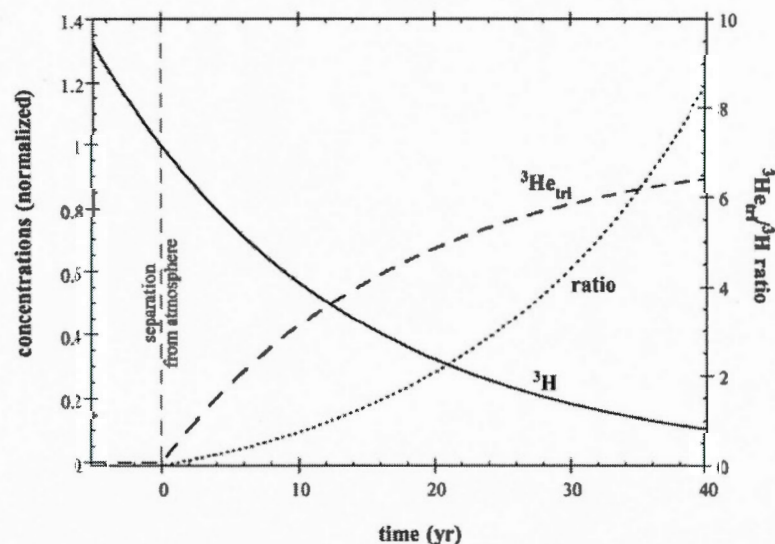


Figure 1.2 : Schéma explicatif de la décroissance du tritium et de la concentration en hélium-3 dans le milieu souterrain (d'après Kipfer et al., 2002)

Chaque échantillon d'eau prélevé dans un puits est ainsi représentatif de l'âge de l'eau, i.e. du temps qui s'est écoulé entre le moment où cette eau s'est infiltrée dans le milieu souterrain et le moment où elle a été prélevée dans le puits.

Pour calculer l'âge de l'eau, Aeschbach-Hertig et al. (1998) utilisent l'équation 1 suivante :

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \left(1 + \frac{{}^3He_{tri}}{{}^3H} \right) \quad (1)$$

Dans cette équation, les deux termes inconnus sont ${}^3He_{tri}$ et 3H . La demi-vie du tritium ($T_{1/2}$) est de 12,43 ans. Pour le tritium, les valeurs obtenues après analyses sont directement celles à remplacer dans l'équation. En revanche, pour ${}^3He_{tri}$, il est nécessaire d'appliquer plusieurs corrections aux valeurs obtenues après analyse. En effet, les valeurs de 3He mesurées correspondent à la quantité d'hélium total contenu dans l'eau souterraine. Cette valeur de 3He total possède plusieurs signatures isotopiques qui reflètent les différentes sources d'hélium comme le montre l'équation 2 suivante :

$${}^3He_{tot} = {}^3He_{eq} + {}^3He_{exc} + {}^3He_{ter} + {}^3He_{tri} \quad (2)$$

Or, il est nécessaire d'isoler seulement 3He dont la signature isotopique reflète la provenance issue de la désintégration radioactive du tritium (l'hélium tritiogénique). Pour cela, un certain nombre de corrections est à effectuer pour éliminer les sources d'hélium atmosphérique et mantellique comme le montre l'équation 3 suivante :

$${}^3He_{tri} = {}^4He_{tot} \cdot (R_{tot} - R_{ter}) - {}^4He \cdot (R_{eq} - R_{ter}) - ({}^4He / Ne)_{exc} \cdot (Ne_{tot} - Ne_{eq}) \cdot (R_{exc} - R_{ter}) \quad (3)$$

Une fois cette valeur déterminée, il suffit de la transférer dans l'équation (1) pour obtenir la valeur de l'âge de l'eau.

1.5.2.2. Datation, activité du ^{14}C et $\delta^{13}\text{C}$

C'est la décroissance radioactive du carbone-14 (équation 4) qui permet de mesurer le temps pendant lequel l'élément est piégé dans un composé (dans notre cas, dans le milieu souterrain) depuis son dernier contact avec l'atmosphère. Cela implique deux conditions obligatoires. La première est que la concentration en $^{14}\text{CO}_2$ atmosphérique est connue et est restée la même durant le passé. La seconde est que le système est clos et ne reçoit aucun apport supplémentaire de $^{14}\text{CO}_2$ atmosphérique. L'équation 4 représentant la décroissance radioactive d'un élément se décrit comme suit :

$$a_t = a_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (4)$$

Avec a_0 correspondant à l'activité initiale du ^{14}C , a_t son activité après un temps t et λ égal à

$\ln 2 / t_{1/2}$. Le temps de demi-vie du ^{14}C étant de 5730 ans on obtient l'équation 5 suivante :

$$t = -8267 \cdot \ln \left(\frac{a_t^{14}\text{C}}{a_0^{14}\text{C}} \right) \quad (5)$$

L'unité de l'activité du carbone est exprimée en pourcent par rapport au carbone initial soit le pourcentage en carbone moderne ou pMC. La datation au ^{14}C donne des âges absolus qu'il est néanmoins nécessaire de corriger par rapport au $\delta^{13}\text{C}$ du CID dont il est question dans le paragraphe suivant. Cette correction permet de déterminer les pourcentages des espèces de carbone présentes dans l'eau souterraines et de différencier les sources dues aux plantes vivant à proximité des formations aquifères et à l'atmosphère, des sources dues aux anciens dépôts carbonatés dans la matrice de l'aquifère.

Le $\delta^{13}\text{C}$ permet de différencier les apports de carbone dans l'eau, comme le CO_2 atmosphérique ou le carbone issu de la dissolution des minéraux carbonatés (Appelo et Postma, 2005). Lorsque le CO_2 présent sous forme gazeuse diffuse dans l'eau, il se dissocie en plusieurs espèces dissoutes que sont l'acide carbonique (H_2CO_3), le bicarbonate (HCO_3^-)

et le carbonate (CO_3^{2-}). C'est ce que l'on nomme la spéciation des espèces (Figure 1.3, Clark et Fritz, 1997).

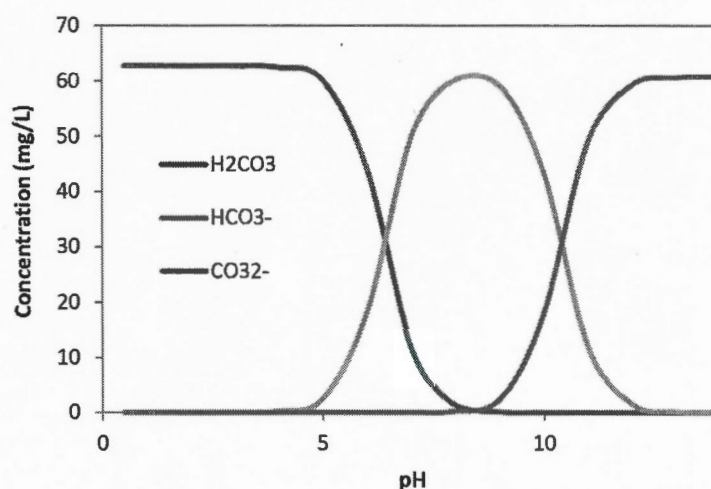
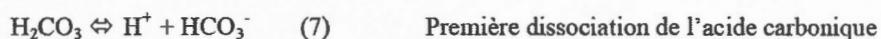


Figure 1.3 : Spéciation des espèces dissoutes du CO_2 en fonction du pH

(Clark et Fritz, 1997)

Le CO_2 va donc se dissocier suivant les équations 6, 7 et 8 suivantes (Clark et Fritz, 1997) :



La somme des concentrations de ces espèces forme ce que l'on appelle le carbone inorganique dissous ou CID. Dans cette étude c'est la composition isotopique du carbone-13 CID ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) qui est étudiée. Pour calculer cette valeur, il est nécessaire d'introduire la notion de fractionnement isotopique. De façon générale, le fractionnement isotopique correspond à la répartition des différents isotopes d'un élément. Cela entraîne des différences de concentration de certains isotopes par rapport à d'autres lors de réactions thermodynamiques (Clark et Fritz, 1997). Cette grandeur s'exprime à l'aide du facteur de

fractionnement α qui correspond au rapport des ratios des isotopes pour les réactifs et les produits lors de la réaction (équation 9) :

$$\alpha = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{réactif}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{produit}}} \quad (9)$$

La valeur δ correspondant à la normalisation du rapport isotopique de l'échantillon par rapport au même rapport isotopique dans un standard international exprimé en ‰ (Clark et Fritz, 1997), qui s'exprime comme suit (équation 10) :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{échantillon}} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{étalon}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (10)$$

CHAPITRE II

LINKS BETWEEN GROUNDWATER QUALITY AND LOCAL GEOLOGY IN THE ST. LAWRENCE LOWLANDS AND THE APPALACHIAN PIEDMONT (QUEBEC, CANADA)

Ce chapitre présente les résultats concernant le lien entre la qualité naturelle des eaux souterraines et la géologie régionale et locale de la zone d'étude. En effet, certains éléments chimiques sont retrouvés en quantité dépassant les normes de qualité établies au Québec et au Canada. La détermination des temps de séjour ainsi que l'étude géochimique des eaux souterraines et des roches aquifères permet ainsi de comprendre les processus à l'origine des ces dépassements. Ces résultats sont présentés ici sous la forme d'un article scientifique qui sera soumis à la revue *Applied Geochemistry* à l'automne 2014.

Linking groundwater quality to residence times and regional geology in
southern Quebec, Canada

Marion SABY¹, Marie LAROCQUE^{1*}, Daniele L. PINTI^{1,2},

Florent BARBECOT¹, Yuji SANO², Maria Clara CASTRO³

1 - GEOTOP and Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, Université du Québec à Montréal, CP8888 succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada

2- Atmosphere and Ocean Research Institute, the University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8564, Japan

3 - Dept. of Earth and Environmental Sciences, University of Michigan, 1100 N. University, Ann Arbor, MI 48109-1005, USA

* Corresponding author: larocque.marie@uqam.ca

Keywords: groundwater quality, groundwater residence times, regional geology, St. Lawrence Lowlands, Quebec (Canada).

2.1. Abstract

Assessment of groundwater quality in shallow aquifers is of societal relevance as large populations depend directly on these water resources. The purpose of this study was to establish links between groundwater quality, residence times and regional geology in the St. Lawrence Lowlands fractured bedrock aquifer. It focuses on a 4500 km² watershed basin located in the St. Lawrence Lowlands, Quebec Province, eastern Canada. A total of 150 wells have been sampled for major, minor and trace ions. Tritium (³H) and its progeny ³He as well as radiocarbon activity (A¹⁴C) and δ¹³C were measured in selected wells to estimate groundwater residence times. Results show that groundwater evolves from a Ca-HCO₃ water type in recharge areas (Appalachian piedmont) to a Na-HCO₃ water type downgradient, towards to the St. Lawrence River. Locally, barium (Ba), fluoride (F), iron (Fe) and manganese (Mn) concentrations reach 90, 2, 18 and 5.9 mg/L, respectively, exceeding Canadian drinking water limits (1, 1.5, 0.3 and 0.05 mg/L). Release of these elements in groundwater is mainly controlled by the redox state and pH conditions, as well as by geology and duration of rock-water interactions. This evolution is accompanied by increasing ³H/³He ages, from 4.4±0.4 years upgradient to 66.1±7.5 years downgradient. Discrepancies between calculated ³H/³He and ¹⁴C water ages (from 280 ± 2 to 10,210 ± 80 years), suggest mixing between modern water and groundwater recharged during the last ice retreat. A linear relationship between ¹⁴C and ³H ages versus Mg/Ca support a direct linkage between water ages and chemical evolution of these waters. The Ba, F, Fe and Mn concentrations in groundwater originate from Paleozoic rocks from both the St. Lawrence Platform and the Appalachian Mountains. These elements have been brought to the surface through the rising of hydrothermal fluids along regional faults and trapped in sediments during their deposition and diagenesis thanks to the reactions occurring with high-sulfated and organic matter-rich water.

2.2. Introduction

Although anthropogenic activity and climate change are arguably the largest threats to groundwater quality in the 21st century (Aeschbach-Hertig and Gleeson, 2012), local geology can also significantly impact water quality. A classical example is contamination of groundwater by arsenic in Bangladesh and West Bengal (Nickson et al., 1998) which threatens the health of millions of people. Arsenic has a geological source, being derived from the reductive dissolution of arsenic-rich iron oxy-hydroxides. These are produced by the weathering of base-metal sulfides contained in the Ganges delta alluvial sediments (Nickson et al., 1998) which originated from the upland Himalayan catchments (McArthur et al., 2001). Another example of natural groundwater contamination is from the Guarami Aquifer System in southern Brazil (Marimon et al., 2012). Here, groundwater contains high levels of fluorides (F⁻) due to the naturally high amount of fluorapatite in the aquifer rocks. The main processes releasing F⁻ in groundwater is dissolution of F⁻-rich minerals as well as desorption of F⁻ from clay minerals. Manganese (Mn) and iron (Fe) contamination has been studied in a Scottish aquifer (Homoncik et al., 2010) in which solubility is controlled by the pH, the redox potential, and the availability of organic matter.

Groundwater quality has been primarily studied either by using statistic approaches of geochemical data (Li et al. 2012; Mahlkecht et al., 2004; Maclear et al., 2003; Pacheco, 1998; Paralta and Ribeiro, 2001) and geochemical modeling (Carrillo-Rivera et al., 2002; Homoncik et al., 2010; Marimon et al., 2012), or by tracing groundwater flow using stable and radioactive isotopes (Clark and Fritz, 1997; Barbecot et al., 2000). These tools are all based on an understanding of the geological context but not on the global geological history of the region. However, knowledge of the geological history of a particular region might prove critical to understand which individual element or set of elements are present and how they interact among themselves and with the media, in addition to their spatial distribution in a particular area.

The St. Lawrence Lowlands is the most densely populated region (>5 millions inhabitants) of the province of Quebec. This region hosts most of the province's agricultural and industrial

activities. Approximately 5% of the groundwater extracted in southern Quebec is used as drinking water (MDDELCC, 2012). The area is characterized by fractured bedrock aquifers of Cambro-Ordovician age, overlain by Quaternary granular aquifers. Several studies carried out in this region have highlighted the presence of high barium (Ba), fluorine (F), iron (Fe) and manganese (Mn) concentrations (Lacasse, 2013) in fresh and brackish groundwater (Cloutier et al., 2010). Anomalies of total dissolved solids (TDS) have been observed in the contiguous Becancour watershed (Meyzonnat et al., submitted) and Monteregie Est watershed basins (Beaudry, 2013), but their origin (*i.e.*, anthropogenic vs. natural) and release mechanisms into groundwater have not yet been constrained in the area.

The purpose of this study was to establish links between groundwater quality, residence times and regional geology in the St. Lawrence Lowlands fractured bedrock aquifer. Here, groundwater chemistry and regional flow were traced using major and minor elements as well as trace ions, while $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{14}C were used to estimate groundwater residence time and mixing. Geochemical analyses were made on rock cuttings to constrain concentrations of anomalous elements in the rock.

2.3. Geology and hydrogeology of the study area

The targeted area corresponds to the Nicolet River Basin and the lower part of the Saint-François River watershed basins, in the Centre-du-Québec region (Fig. 2.1a). The regional fractured aquifer is composed of rocks belonging to two geological provinces: the Appalachian Mountains in the southeastern portion of the basin and the St. Lawrence Platform in the northwestern portion (Fig. 2.1a). Geographically, the two geological provinces make the St. Lawrence Lowlands.

The St. Lawrence Platform is a Cambrian-Lower Ordovician siliciclastic and carbonate platform formed in an extensional context related to the opening of the Iapetus Ocean, overlain by Middle-Late Ordovician foreland carbonate-clastic deposits, deposited during the closure of Iapetus and the Appalachian Mountains buildup. Unconformably deposited on the gneiss-granite-anorthosite terrains of the Proterozoic Grenville Province there are: Cambrian Potsdam Group sandstone; Early Ordovician dolostone of the Beekmantown and Chazy

Groups; the Middle-Late Ordovician carbonates of the Black River and Trenton Groups; the carbonate-rich Utica shale and the silty-shale of the Lorraine/Sainte-Rosalie Groups; and finally the molassic shales of the Queenston Group (Globensky, 1987). In the Appalachian piedmont, outcropping terrains are: Cambrian green and red shales of the Sillery Group; slate, limestone and sandstone conglomerate of the Bourret Fm; schists of the Drummondville Olistostrome; calcareous slate of the Bulstrode and Melbourne Fm; schists, shales, sandstone and conglomerates of the Shefford, Oak Hill and Sutton-Bennett Groups (Globensky, 1993).

Unconsolidated Quaternary fluvio-glacial deposits cover the fractured Paleozoic aquifer (Lamothe, 1989). Basal deposits are tills from the last two Quaternary deglaciation episodes (45 and 13 ka BP), followed by glacio-lacustrine, sandy and organic deposits. A thick clay layer deposited during the Champlain Sea episode (12-9 ka BP; Bolduc and Ross, 2001) covers sandy deposits over a strip of 30 km along the St. Lawrence River (Lamothe et St-Jacques, 2014). This thick clay layer led to the confinement of the underlying fractured bedrock aquifer in this narrow area. Further upgradient, a flat area composed of sand, patches of clay and shale induced a heterogeneous and semi-confined hydrogeological context, while upgradient the recharge area, outcropping of reworked till and bedrock leaves the fractured aquifer unconfined (Fig. 2.1b).

From a hydrogeological point of view, the zone is divided into two main aquifer systems (Larocque et al., 2013). The first corresponds to Quaternary superficial aquifers of relatively limited **thickness** and the second system is the underlying Paleozoic fractured bedrock aquifer. Hydraulic conductivities in the fractured bedrock aquifer are heterogeneous and range from 5×10^{-9} m/s to 7×10^{-6} m/s (Larocque et al., 2014). Groundwater flows from recharge areas in the Appalachian piedmont toward the St. Lawrence River and the main tributaries of Nicolet and Saint-François rivers. The mean depth of the water table is 4.4 m. Most of the study area is cultivated (48%, mostly along the St. Lawrence River) and forest land (45%, mostly in the Appalachian piedmont) (Larocque et al., 2013). Urbanized zones, surface water, and wetlands occupy 2, 1.1 and 3.7% of the territory respectively. Agriculture is dominated by corn (27%), hay (22.4%) and soybean (19.8%) production (Larocque et al., 2013). The 1961-2010 average annual temperature for the study area is 5.6°C and the average

annual precipitation is 1018 mm/yr (25% falls as snow; Nicolet and Drummondville stations, Environment Canada, 2014).

2.4. Sampling and analytical methods

Between June and August 2013, 150 groundwater samples were collected from private and municipal open bedrock wells with depths ranging between 1 and 250 m (Fig. 2.2). Ten additional observation wells and five piezometers were drilled and instrumented. Domestic and observation wells were purged of a volume equivalent to three times the borehole volume (GRIES, 2011) and water was sampled once its chemo-physical parameters had stabilized (pH, temperature, redox potential and electric conductivity). Continuously pumped municipal wells were briefly purged prior to sampling. Groundwater was collected at the observation wells using a submersible pump with speed control (Redi-Flo2®) maintaining the whole sampling line under pressure to prevent water degassing. Every sample was 0.45 µm filtered in the field and analyzed for forty chemo-physical parameters. Among these, twenty samples were also analyzed for ^3H and helium isotopic ratios ($^3\text{He}/^4\text{He}$). Ten of these twenty samples were also analyzed for ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ of the total dissolved inorganic carbon (TDIC) (Fig. 2.2). They were selected to be representative of the general flow, from the Appalachian recharge area, to downgradient, close to the St. Lawrence River. Samples of rocks were taken from drilling wastes of seven PACES wells (Fig. 2.2).

An air tight cell was used to measure chemo-physical parameters before collecting samples for the analyses of ions, ^3H , ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ of the TDIC. Samples were kept at 4°C during storage and transport. 14 cc water samples were collected for noble gas analysis using 3/8 inch refrigeration-type copper tubes (Weiss, 1968). Water was allowed to flow for several minutes prior to sealing the copper tubes stainless steel clamps.

A certified laboratory analyzed major, minor and trace solute ions and alkalinity using the ICP-MS method for ion analysis and titration at pH 4.5 for alkalinity. HCO_3^- was computed from alkalinity using Diagramme® software. Helium isotopes were analyzed at the Noble Gas Laboratory at the University of Michigan and at the Atmospheric and Ocean Research Institute (AORI) at the University of Tokyo. At the University of Michigan, gas was

extracted from the water, purified of reactive gases, and noble gas isotopes were measured on a MAP-215 mass spectrometer. Elemental abundances of He and Ne have uncertainties of 1.5, 1.3%, respectively at $\pm 1\sigma$ level. Additional details on the noble gas analytical procedure at the University of Michigan can be found elsewhere (Ma et al., 2005; Castro et al., 2009). Samples analyzed at the University of Tokyo were degassed offline and subsequently purified in a line connected to a Helix SFT. Helium isotopes were analyzed and compared to the HESJ standard (Helium Standard of Japan; Matsuda et al., 2002) with a 2σ precision of $\pm 0.2\%$ (Sano et al., 2008). ^4He and ^{20}Ne concentrations were measured on a Pfeiffer QMS PrismaTM connected to the purification line. Details on the analytical procedure at the University of Tokyo can be found in Sano et al. (2008). Tritium was analyzed at the Environmental Isotope Laboratory (EIL) at the University of Waterloo using liquid scintillation counting (LSC). Samples analyzed for tritium were concentrated 15 times by electrolysis and counted. The detection limit for enriched samples is 0.8 TU (Heemskerk and Johnson, 1998). Groundwater for $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{14}C age determination was selected from wells along the expected main groundwater flow directions (Fig. 2.2; Table 2.1). ^{14}C activity and $\delta^{13}\text{C}$ in groundwater were analyzed at the Beta Analytic Inc. Laboratory, Florida, using a Single Stage Accelerator Mass Spectrometer (SSAMS). ^{14}C measured activity ($A^{14}\text{C}$) was expressed in pMC or percent of modern carbon. The ^{13}C content of TDIC is reported using ‰ notation, as a deviation from the V-PDB (Vienna-Belemnite from the Pee Dee formation, North Carolina, USA).

Seven rock samples were analyzed for whole rock geochemistry (Fig. 2.2, Table 2.2) at ACME Lab in Vancouver. Samples were first crushed to 80% passing 10 mesh (2 mm) and subsequently pulverized to 85% passing 200 mesh (75 μm). In the lab, the powders were mixed with $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ flux, fused and dissolved in ACS-grade nitric acid and analyzed by ICP for major elements and ICP-MS for minor elements. Total carbon and sulfur were measured using the Leco method (LECO Corporation, 2007).

2.5. Results and discussion

2.5.1. Groundwater chemistry

92.5% of all water samples are Ca,Mg-HCO₃ and Na-HCO₃ type (Fig. 2.3). Ca,Mg-HCO₃ type represents modern freshwater, where dissolution of Quaternary calcareous tills and Ordovician calcareous shales of the fractured aquifer is the dominant process (Cloutier et al., 2010; Meyzonnat et al., submitted). This water circulates mainly in unconfined aquifers in the Appalachian piedmont (Fig. 2.2). The Na-HCO₃ group represents more evolved groundwater where chemistry is mainly controlled by Ca²⁺-Na⁺ ion exchange, where Ca²⁺_{water} exchanges with Na⁺_{mineral} (Appelo and Postma, 2005; Cloutier et al., 2010). This water type occurs downgradient in the study area, both in semi-confined and confined environments.

A few water samples at the proximity of the St. Lawrence River are of Na-Cl, Na-SO₄ and Ca-Cl water types (Fig. 2.3). The Na-Cl water type represents groundwater with salinity likely derived from mixing with pore seawater trapped in the Champlain Sea clays or the fractured rock aquifers (Meyzonnat et al., submitted). Two samples, NSF-R7 and NSF165, (Appendix 2.1), located upgradient, have abnormally high NaCl concentrations of 3500 and 260 mg/L, respectively. Such high NaCl concentrations are likely the result of road de-icing salt pollution.

Plots of Mg/Ca ratios versus pH can provide information on carbonate dissolution processes (Cloutier et al., 2010). A Mg/Ca ratio between 0.5 and 1 is representative of younger Ca,Mg-HCO₃ type groundwater in equilibrium with calcite and dolomite. In the study area, this diagram shows a positive correlation between Mg/Ca and pH suggesting incongruent-dissolution of Mg-calcite or dolomite along the regional flow path (Fig. 2.4a), and is concordant with the geochemical downgradient evolution of groundwater. Plots of (Ca+Mg)/(Na+K) ratios versus total cations (Fig. 2.4b) suggest possible downgradient cationic exchange between Ca and Na (Appelo and Postma, 2005; Cloutier et al., 2006). Calcium derived from Ca-HCO₃ water type replaces the sodium from clay or iron minerals. This process enriches the water in Na⁺ compared to Ca²⁺, confirming the ion exchange. The similar process depletes Ca²⁺ from groundwater going downgradient. A salt water end-

member is identified by the drift of the Na-Cl and Na-SO₄ water groups. This shift is suspected to indicate mixing between freshwater and salty water (Fig. 2.4b).

2.5.2. Groundwater trace elements concentrations

The quality of groundwater is mostly threatened by anthropogenic activities occurring at the surface (e.g. agriculture, industries) (UNEP, 2003). The release into groundwater of trace elements contained in the bedrock aquifer can also be an important source of groundwater quality degradation as it is the case in the study area for Ba, F, Fe and Mn.

Ten wells show Ba concentrations above the threshold value of 1 mg/L (Appendix 2.1) and twelve wells show Ba concentrations between 0.5 and 1 mg/L. Ba concentrations tend to increase from upgradient to downgradient along the general flow path (Fig. 2.5). Ba increase significantly when water flows through the Sillery group, the Bourret Fm and the Olistotrome of Drummondville, which correspond to the same type of rocks as the ones hosting barium economic deposits (see Fig. 2.5 and section 4.4). A second increase in Ba occurs in the Lorraine and Ste-Rosalie Groups. Concentrations decrease finally in the Queenston Group.

Exceedances of F are minor in the study area with only two wells exceeding the drinking water quality standard of 1.5 mg/L (Health Canada, 2007) and eight wells with concentrations between 1 and 1.5 mg/L (Appendix 2.1). However, fluorine has been reported as problematic in other basins of the St. Lawrence Lowlands (Beaudry, 2013). Ca versus F concentrations (Fig. 2.6a) yield a saturation curve which highlights the precipitation of calcium-fluorine by groundwater circulation as a consequent of release of F in groundwater. However, results also show a clear relationship between pH and F in groundwater (Fig. 2.6b) which can be the sign of an exchange between F⁻ and OH⁻, a process called desorption (Savenko, 2001). Desorption of F tends to occur above a pH close to 7 (Hounslow, 1995) and to increase with pH and OH⁻ availability.

Fe concentrations reach up to 18 mg/L in 32 wells (Canadian esthetic quality standard 0.3 mg/L; Health Canada, 2014) and Mn concentrations reach up to 5.9 mg/L (Canadian esthetic quality standard 0.05 mg/L; Health Canada, 2007) (Appendix 2.1). Fe and Mn sources in

groundwater are known to be related to pH and redox conditions (Homoncik et al., 2010). Figure 2.7a shows that Fe^{2+} and Mn^{2+} can be mobilized in groundwater over a large range of pH and Eh values. Some samples have very low Fe and Mn concentrations despite the fact that conditions are favorable for their release in groundwater, implying that these elements are not fully available in the matrix. Reducing water conditions seem to better explain Fe availability in water than does pH (Fig. 2.7a). For Mn, the relationship with Eh and pH is less clear than for Fe, but reducing water is still the main factor controlling the concentration of dissolved Mn in groundwater. In near-neutral pH conditions, interactions between Fe and Mn can occur (Collins and Buol, 1970).

The scatterplot of Fe versus Mn (Fig. 2.7b) shows that high Fe concentrations are found only with high Mn concentrations, while high Mn concentrations can occur in the presence of a very large interval of Fe concentrations probably because of its greater availability in the rock. The high affinity of Mn to ferric oxides could lead to its removal by occlusion and sorption to precipitated Fe (Morgan and Stumm, 1965; Collins and Buol, 1970). Inversely, when Fe oxides are reduced by the flow of reducing groundwater, Fe^{2+} and Mn^{2+} are released. Moreover, Fe is more likely to adsorb or form complexes with organic matter than is Mn (Hem, 1972). The occurrence of Mn in the upgradient portions of the study area can be explained by its occurrence in a larger range of Eh values than Fe and because it is less reactive with organic matter and thus does not form complexes with it.

2.5.3. $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{14}C groundwater residence times

Calculation of $^3\text{H}/^3\text{He}$ ages requires separation of helium derived from decay of post-bomb tritium ($^3\text{He}_{\text{tr}}$) from all other helium components potentially present in groundwater. The Weise-plot diagram (Fig. 2.8) shows helium isotopic ratios corrected for excess-air (ea) ($^3\text{He}_{\text{tot}} - ^3\text{He}_{\text{ea}} / (^4\text{He}_{\text{tot}} - ^4\text{He}_{\text{ea}})$) where $^3\text{He}_{\text{tot}}$ is the total helium, plotted against the inverse of the normalized helium concentration corrected for excess-air ($^4\text{He}_{\text{eq}} / (^4\text{He}_{\text{tot}} - ^4\text{He}_{\text{ea}})$) (Weise and Moser, 1987). Mixing between the different end-members is represented by equation $Y = mX + b$ (Weise and Moser, 1987; eq. 1):

$$\underbrace{\frac{({}^3\text{He}_{\text{tot}} - {}^3\text{He}_{\text{ea}})}{({}^4\text{He}_{\text{tot}} - {}^4\text{He}_{\text{ea}})}}_Y = \underbrace{\left(R_{\text{eq}} - R_{\text{terr}} + \frac{{}^3\text{He}_{\text{tri}}}{{}^4\text{He}_{\text{eq}}} \right)}_m \cdot \underbrace{\frac{{}^4\text{He}_{\text{eq}}}{({}^4\text{He}_{\text{tot}} - {}^4\text{He}_{\text{ea}})}}_X + \underbrace{R_{\text{terr}}}_b \quad (1)$$

Straight lines traced along groups of samples represent mixing of post-bomb groundwater accumulating ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$ and pre-bomb radiogenic ${}^4\text{He}$ enriched groundwater (Fig. 2.8). Most of the samples plot below the mixing line of 60 TU ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$ and a Y-intercept equivalent to $R_{\text{terr}} = 3.98 \times 10^{-7}$ ($R/\text{Ra} = 0.29$). This R_{terr} value is higher than that expected for local production from Li (${}^3\text{He}$), U and Th (${}^4\text{He}$) present in local formations (1.66×10^{-8} or 0.012Ra ; Pinti et al., 2011) and suggests the occurrence of a 3.5% mantle helium component. Around 2-3% of mantle helium has been identified in deeper brines at the base of Ordovician formations of the St. Lawrence Platform (Pinti et al., 2011). Sample NSF218 has a helium isotopic composition that could be explained by mixing between 50 TU ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$ and 8% mantle helium (Fig. 2.8). ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$ can be estimated following (Schlosser et al., 1989):

$${}^3\text{He}_{\text{tri}} = {}^4\text{He}_{\text{tot}} \cdot (R_{\text{tot}} - R_{\text{terr}}) - {}^4\text{He}_{\text{eq}} \cdot (R_{\text{eq}} - R_{\text{terr}}) - \left(\frac{{}^4\text{He}}{{}^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{ea}} \cdot ({}^{20}\text{Ne}_{\text{tot}} - {}^{20}\text{Ne}_{\text{eq}}) \cdot (R_{\text{ea}} - R_{\text{terr}}) \quad (2)$$

where R is the ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ratio; $R_{\text{eq}} = \alpha \cdot R_{\text{atm}}$ with α representing a fractionation factor of 0.983 (Benson and Krause, 1980). R_{atm} and $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{ea}}$ are generally assumed to be atmospheric ($R_{\text{atm}} = 1.382 \times 10^{-6}$; Sano and Fischer, 2013; $[{}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}]_{\text{exc}} = 0.3185$; Ozima and Podosek, 1983). The most reliable R_{terr} that yields reasonable ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ ages is 2.08×10^{-7} (or $0.15 R/\text{Ra}$).

Measured tritium ranges from the detection limit value of 0.8 TU (NSF224 and NSFR1) to 12.7 TU (NSF219) (Table 2.1). Calculated ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ ages vary between 4.4 ± 0.4 years in well NSF215 upgradient and 66.1 ± 7.4 years in well NSF144, downgradient, in the confined fractured bedrock aquifer (Table 2.1; Fig. 2.2). ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ ages cannot be calculated for samples NSF224 and NSF-R1, located downgradient. Both contain tritium at or below the detection limit of 0.8 TU, indicating that water recharged prior to the bomb peak (background ${}^3\text{H}$ of 5-6 TU; Clark and Fritz, 1997) and completely decayed since then. This is clearly suggested by the two highest ${}^4\text{He}_{\text{terr}}$ amounts recorded in these two samples, of 9.73×10^{-6} and 5.29×10^{-6}

$\text{cm}^3\text{STP/g}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Table 2.1), two orders of magnitude higher than the atmospheric amount of helium in solubility equilibrium with water (Air saturated Value or ASW ; i.e. $4.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP/g}_{\text{H}_2\text{O}}$ at 10°C ; Smith and Kennedy, 1983).

When plotted against $\delta^{13}\text{C}$ of TDIC, measured ^{14}C activities ($A^{14}\text{C}$) show a rough inverse correlation, suggesting an evolution in groundwater carbon content with age (not show here for sake of brevity). Initial $A_0^{14}\text{C}$ activities have been modified by interaction with carbonates and addition of dead carbon ($A^{14}\text{C} \sim 0$). ^{14}C activities were corrected for carbonate dissolution ($A_0^{14}\text{C}$) using Fontes and Garnier (1992) model. Obtained ^{14}C ages range from 280 ± 2 yrs for NSF219 located in the Appalachians piedmont to $10,210 \pm 80$ years for NSF221, located downgradient in a semi-confined zone (Table 2.1; Fig. 2.2). Although ^{14}C measurement in well NSF-R1 cannot be used to derive an age using the Fontes and Garnier model probably because of the high levels of dead carbon ($A^{14}\text{C} = 6.5$ pMC and $\delta^{13}\text{C} = 1.9$ ‰), it displays an uncorrected age of $22,600 \pm 350$ years.

Discrepancies between different dating tools are often reported in the literature (Andrews, 1985; Patriarche et al, 2004; Castro and Goblet, 2005) and may result from mixing of water masses having different origins and ages. This is apparent from the almost perfect correlation observed between ^{14}C and measured tritium (^3H) activities (Fig. 2.9). Samples of the studied area (NSF) have been compared to those taken in the neighboring Bécancour watershed basin (BEC) to show that such mixing is a common occurrence and the dominant process in the St. Lawrence Lowlands aquifers. The first end-member represents recently recharged freshwater containing some post-bomb ^{14}C ($A^{14}\text{C} = 97.3$ pMC) and tritium ($^3\text{H} = 12.7$ TU). The second end-member is an older groundwater, recharged prior to 1952, and thus containing pre-bomb tritium (< 0.8 TU; Clark and Fritz, 1997) as well as $A^{14}\text{C} \leq 6.5$ pMC, the latter derived by addition of dead carbon from the carbonate pool. Most modern water (well NSF219) is of Ca-HCO_3 type at a depth of 6.1 m, while the oldest water (well NSF-R1) is of Na-Cl type under entirely confined conditions at a depth of 84.4 m. This mixing points to rather uniform water sources with respect to ages. It also suggests that the regional aquifers received a large influx of freshwater within a short time period which was subsequently preserved in the fractured aquifer. The oldest recorded corrected ^{14}C age of $10,213 \pm 80$ years suggests that this

component infiltrated the aquifers after the ice retreat (Cloutier et al., 2006). During this period, this region was rapidly elevated due to the glacial isostatic rebound (Lamarche et al., 2007), allowing the massive recharge of deglacial water into the system. This deglacial water was subsequently preserved in the deeper fractured aquifer. This water evolved chemically with time as shown by the Mg/Ca ratio which correlates directly with ^{14}C ages (Fig. 2.10a) and inversely with ^3H activities (Fig. 2.10b). It is also apparent that water types tend to follow this pattern by evolving downgradient from Ca-HCO_3 to Na-HCO_3 (Fig. 2.10b). The direct relationship between Ba and corrected ^{14}C ages (Fig. 2.10c) also suggests that a long interaction time between the rock and the water as well as the quasi-absence of recharge downgradient is critical in the release of this element in groundwater and leads to an increase in Ba concentrations along the flow path.

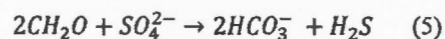
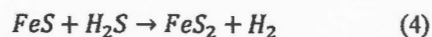
2.5.4. Origin of F, Ba, Fe and Mn in St. Lawrence Lowlands rocks supported by a MVT model

Rock analyses from seven locations (see Fig. 2.2) show that Ba concentrations range from 124 to 1055 ppm, F concentrations ranging from 386 to 955 ppm, and Fe_2O_3 concentrations ranging from 1.27 to 8.55%. MnO concentrations vary between 0.03 and 0.18% in both the St. Lawrence Lowlands and the Appalachians (Table 2.2). Other analyses performed through previous studies in the area show higher maximum values (SIGEOM, 2014): higher than 1500 ppm for Ba and F, higher than 20% for Fe_2O_3 and than 0.25% for MnO.

Ba is mostly found in the rocks under the form of barite mineral (BaSO_4). This mineral is chemically formed when Ba^{2+} , originating from the rising of hydrothermal fluids across the Grenville shield (Carignan et al., 1997) up to the surface, encountered high sulfated water as sea water. The availability of reactive sulfate and organic matter is the main factor underlying the formation of marine barite (Machel, 2001). Barite is then trapped in carbonate rocks during diagenesis (Paradis and Lavoie, 2006).

In a similar fashion, F⁻ has a hydrothermal origin and can precipitated under the form of fluorite (CaF₂) in carbonate rocks during diagenesis when it gets in contact with calcium-rich water as sea water. F⁻ can also be adsorbed in clays by exchange with OH⁻ under acidic conditions (Savenko, 2001) as it was the case with volcanic activity during Paleozoic. Reactivation of the St. Lawrence rift system occurred during the Devonian and Mesozoic (Carignan et al., 1997; Tremblay et al., 2013; Bouvier et al., 2012) bringing additional hydrothermal fluids and leading to F and F-Ba veins hosted in Cambro-Ordovician rocks (Carignan et al., 1989; 1997). Dissolution of these veins might be a secondary source of dissolved F and Ba in modern groundwater but it is unlikely the main source.

The main process leading to iron and manganese sulfide concentration in rocks is their sulfate reduction by biogenic or thermal bacteria (Machel, 2001). Lorraine shales contain up to 1.5% total organic carbon (TOC ; Lavoie et al., 2013). The availability of reactive sulfate and organic matter is the main factor underlying the transport/concentration of either Fe and Mn sulfides (eq. 3, 4) in anoxic/high temperature conditions (eq. 5), or oxides (Fe₂O₃ and MnO) in cooler/oxidant conditions.



The presence of pyrite (FeS₂) has been observed in the Appalachians metasediments (Sassano and Schrijver, 1989; in the NSF-R7 drilled well of this study) and in the Utica and Lorraine shales (Cormier, 2000), confirming the formation of Fe sulfides in the region during the Paleozoic. Mn nodules from the Ordovician were found in the Appalachians, at the proximity of the study area, in the St. Daniel Fm. (Trottier et al., 1991). Major weathering episodes driven by massive groundwater recharge during the Devonian last stage of Appalachian orogeny (Lavoie, 2008) led to oxidation of Fe and Mn sulfides (FeS₂ and MnS) present in rocks, release of Fe²⁺ and Mn²⁺ in the aqueous media and precipitation in the form of Fe and Mn oxides (Fe₂O₃ and MnO; Appelo and Postma, 2005). The later confinement provided by

the Champlain Sea clay deposits leads to the progressive reduction of groundwater which triggers the reduction of Fe and Mn oxides and sulfurs in the rock and the release of Fe^{2+} and Mn^{2+} into groundwater.

The potential sources of Ba, F, Fe and Mn are thus the Ordovician rocks of the St. Lawrence Platform and the Appalachian Mountains. Enrichment of these elements could be related to Paleozoic episodes of Mississippi Valley Type (MVT) ore deposition (Ingebritsen, 1998; Machel, 2001), as observed in the Beekmantown Group dolostones in New York State and Ontario (Benison and Lowenstein, 1997). Macro-evidence of deposits related to MVT is a barite ore exploited near the town of Upton 20 km west of the study area, in the Drummondville Olistostrome of mid-Ordovician age (Paradis and Lavoie, 1996). Migration of Na-Ca-Cl and Na-Cl-Br brines (Bethke and Marshak, 1990; Sverjenski and Garven, 1992), is believed to be the main mechanism of MVT ore concentration. Primary fluid inclusions in quartz, calcite and saddle dolomite of the Beekmantown dolostones indicate that the mineralizing fluids were Na-Ca-Cl brines (Benison and Lowenstein, 1997). Pinti et al. (2011) studied the origin of Na-Ca-Cl brines (up to 350 g/L TDS) in the Beekmantown and Chazy Groups at Becancour. They concluded that these brines could be of Devonian age, one of the most prolific periods of MVT ore deposition in North America (Garven et al., 1993).

2.6. Conclusions

The objective of this study was to establish links between groundwater quality, groundwater residence times and regional geology on the scale of the St. Lawrence Platform and the Appalachian Mountains aquifers in southern Quebec. To attain this objective, this study combined groundwater chemistry and groundwater residence times with an economic geology model and historical geology.

Results have shown that major ion concentrations highlight regional groundwater flow directions and the evolution of groundwater from a young water end-member characterized by the Ca-HCO_3 water type in the piedmont of the Appalachians recharge area, to an old

water end-member characterized by the Na-HCO₃ type downgradient in the study area. Two distinct water masses were identified, with ³H/³He ages pointing to water less than 70 years, and ¹⁴C ages of several thousand years, likely recharged immediately following the last deglaciation. This long interaction time between rock and groundwater is likely an important component in the release of anomalous concentrations in Ba, F, Fe and Mn in groundwater. Their concentration in the rock can be explained by their deposition as mineral phases (barite, sulfates etc.) in the sedimentary rocks of the Cambro-Ordovician St. Lawrence Platform and Appalachians. Their recent release in post-glacial groundwater might be favoured by the redox state, geology, pH, interaction with organic matter, and availability of reactive dissolved compounds as SO₄²⁻. This work shows that the release of hydrothermal fluids along regional faults in the sedimentary basin, combined with marine water, has likely triggered the deposition of sulfides in reducing environments and the deposition of oxides in oxidizing environments.

This study brings a new and original understanding of the groundwater system within the context of its geological history. It not only characterizes the natural groundwater quality of the study area, but also contributes to better understand groundwater quality problems in the St. Lawrence Lowlands. A similar approach to understand natural groundwater quality problems could be used in similar geological settings such as the paleozoic sedimentary basins of Michigan or Mississippi, for example, but may also be applied in different geological contexts, such as volcanic or plutonic settings.

2.7. Acknowledgments

The authors would like to thank the Quebec Ministry of Environment (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements climatiques), the Quebec Research Fund ("Fonds de recherche du Québec - Nature et Technologies"), and the municipalities that contributed funding to this research. We wish to thank Chris Hall at University of Michigan for analysing helium isotopes and Pauline Méjean for helping with analyses at University of Tokyo.

2.8. References

- Aeschbach-Hertig, W., Gleeson, T., 2012., Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nat. Geosci.* 5, 853-861.
- Andrews, J.N., 1985. The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers. *Chem. Geol.* 49, 339-351.
- Appelo C.A.J., Postma, D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edn. A.A. Balkema Publishers, Leiden (3rd corrected reprint 2007).
- Barbecot, F., Marlin C., Gibert E., Dever. L., 2000. Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Appl. Geochem.* 15, 791-805.
- Beaudry, C., 2013. Hydrogéochimie de l'aquifère rocheux régional en Montérégie est, Québec. M.Sc. Thesis. Institut national de la recherche scientifique (INRS), Quebec, Canada, 196 p. Available at: <http://espace.inrs.ca/1363/> (in French).
- Benison, K.C., Lowenstein, T.K., 1997, Carbonate-hosted mineralization of the Lower Ordovician Ogdensburg Formation: Evidence for a Paleozoic thermal anomaly in the St. Lawrence lowlands of New York and Ontario in Montenez, I., Shelton, K., and Gregg, J., eds., Basin-wide fluid flow and associated diagenetic patterns: Integrated petrologic, geochemical, and hydrologic considerations: SEPM Special Publication No. 57, 207-218.
- Benson, B.B., Krause, D., 1980. Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. *J. Sol. Chem.* 9, 895-909.
- Bethke, C.M., Marshak, S., 1990, Brine migrations across North America — The plate tectonics of groundwater. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 18, 287-315.
- Bolduc, A.M., Ross, M., 2001. Surficial geology, Lachute-Oka, Québec. Geol Surv Can, Open File 3520.

Bouvier, L., Pinti, D.L., Tremblay, A., Minarik, W., Roden-Tice, M., 2012. Late Jurassic reactivation of the St. Lawrence rift system, Québec, Canada: evidence from apatite (U-Th)/He dating. Proc. 3rd INQUA-IGCP-567 Inter. Workshop Active Tectonics, Paleoseismology & Archaeoseismology (eds. R. Pérez-López, P.G. Silva, M.A. Rodríguez Pascua, V.H. Garduño-Monroy, G. Suarez and K. Reicherter), pp. 25-28.

Carignan, J., 1989. Caractérisations isotopiques (C, O, Sr, Pb) et genèse de filons épithermaux associés au rift du Saint-Laurent. M.Sc. thesis, Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada. 103 p.

Carignan, J., Gariépy, C., Hillaire-Marcel, C., 1997. Hydrothermal fluids during Mesozoic reactivation of the St. Lawrence rift system: C, O, Sr and Pb isotopic characterization. *Chem. Geol.* 137, 1-21.

Carrillo-Rivera, J. J., Cardona, A., Edmunds, W. M., 2002. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *J. Hydrol.* 261, 24-47.

Castro, M.C., Goblet, P., 2005. Calculation of Groundwater ages – a comparative analysis. *Ground Water* 43, 368-380.

Castro M.C., Ma L., Hall, C.M., 2009. A Primordial, Solar He-Ne Signature in Crustal Fluids of a Stable Continental Region. *Earth Planet. Sci. Lett.* 279, 174-184.

Clark, I.D., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press, 352 p.

Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Bourque, É., Therrien, R., 2006. Hydrogeochemistry and groundwater origin of the Basses-Laurentides sedimentary rock aquifer system, St. Lawrence Lowlands, Quebec, Canada. *Hydrogeol. J.* 14, 573-590.

Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Therrien, R., 2010. Desalination of a sedimentary rock aquifer system invaded by Pleistocene Champlain Sea water and processes controlling groundwater geochemistry. *Environm. Earth Sci.* 59, 977-994.

Collins, J.F., Buol, S.W., 1970. Effects of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and/or manganese equilibria. *Soil Sci.* 110, 111-118.

Cormier, M.C., 2000. Analyse statistique de rapports d'expertise ctq-m200 relevant les dommages structuraux attribuables à la présence de pyrite dans les remblais sous dalles de bâtiments résidentiels. Rapport de fin d'étude. École polytechnique de Montréal, Montréal, Canada. 133 p.

Environment Canada. 2012. Canadian climate normals 1961-2010.

(http://climat.meteo.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_f.html?stnID=5426&autofwd=1).

Fontes C.H., 1992. Chemical and isotopic constraints on ^{14}C dating of groundwater. R.E. Taylor, A. Long, R.S. Kra (Eds.), Radiocarbon dating After Four Decades: An Interdisciplinary Perspective, Springer-Verlag, New York, pp. 242-26.

Garven, G., Ge, S., Person, M.A., Sverjensky, D.A., 1993, Genesis of stratabound ore deposits in the midcontinent basins of North America. 1. The role of regional groundwater flow. *Am. J. Sci.* 293, 497-568.

Globensky, Y., 1987. Géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent, Quebec. Ministère des Richesses Naturelles du Quebec 63 (v. MM 85-02). 63p. (in French)

Globensky, Y., 1993. Lexique stratigraphique canadien. Volume V-B: région des Appalaches, des Basses-Terres du Saint-Laurent et des Îles de la Madeleine. Ministère de l'Énergie et des Ressources et Direction Générale de l'Exploration géologique et minérale, DV 91e23. 327 p. (in French).

GRIES, 2011. Protocole de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine pour le PACES. Juin 2010, 9 p.

Health Canada, 2007. Guidelines for Canadian drinking water quality: summary table. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/guide/index-eng.php>

Heemskerk, A.R., Johnson, J., 1998. Tritium analysis: technical procedure 1.0. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

Hem, J.D., 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83, 443-50.

Homoncik, S.C., MacDonald, A.M., Heal, K.V., Dochartaigh, B.E.O., Ngwenya, B.T., 2010. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Sci. Total Environ.* 408, 2467-2473.

Hounslow, A.W., 1995. Water Quality Data: Analysis and Interpretation, Lewis Publisher, Boca Raton, Florida, USA, 397 p.

Ingebritsen, S.E., Sanford, W.E., 1998. Groundwater in Geologic Processes. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 536 p.

Lacasse, K., 2013. Caractérisation géochimique et isotopique des aquifères du sud-ouest de la Mauricie. *M.Sc. thesis*, Université du Québec à Trois-Rivières, 224 p.

Lamarche, L., Bondue V., Lemelin M.J., Lamothe M., Roy A.G., 2007. Deciphering the Holocene evolution of the St. Lawrence River drainage system using luminescence and radiocarbon dating. *Quat. Geochron.* 2, 155-161.

Lamothe, M., St-Jacques G., 2014. Géologie du Quaternaire des bassins versant des rivières Nicolet et Saint-François, Québec. Report presented to the MERN, 34 p.

Lamothe, M., 1989. A new framework for the Pleistocene stratigraphy of the central St. Lawrence Lowland, southern Quebec. *Géographie Phys. Quarter.* 43, 119-129.

Larocque, M., Gagné S., Tremblay L., Meyzonnat G., 2013. Rapport d'étape Phase I. Projet de connaissance des eaux souterraines de la zone Nicolet et de la partie basse de la zone Saint-François. Report presented to the MDDEFP, 73 p.

Larocque, M., Gagné S., Tremblay L., Meyzonnat G., 2014. Rapport d'étape Phase II. Projet de connaissance des eaux souterraines de la zone Nicolet et de la partie basse de la zone Saint-François. Report presented to the MDDEFP, 85 p.

Lavoie, D., 2008. Appalachian Foreland Basin in Canada, *In*: Hsü, K.J., Miall, A.D. (Eds.), *Sedimentary Basins of the World*, series ed. *Sedimentary Basins of the World — USA and Canada*, vol. 5. Elsevier, Amsterdam, pp. 65-103.

Lavoie, D., Rivard, C., Lefebvre, R., Sejourne, S., Theriault, R., Duchesne, M.J., Ahad, J.M.E., Wang, B., Benoit, N., Lamontagne, C., 2013. The Utica Shale and gas play in southern Quebec: geological and hydrogeological syntheses and methodological approaches to groundwater risk evaluation. *Inter. J. Coal Geol.* 126, 77-91.

LECO Corporation, 2007. Carbon and Sulfur Determination – LECO Induction Furnace Instruments. 48 p.

Li, J., Wang, Y., Xie, X., Su, C., 2012. Hierarchical cluster analysis of arsenic and fluoride enrichments in groundwater from the Datong basin, Northern China. *J. Geochem. Explor.* doi:10.1016/j.gexplo.2012.05.002.

Ma, L., Castro, M.C., Hall, C.M., Lohmann, W.M., 2005. Cross-formational flow and salinity sources inferred from a combined study of helium concentrations, isotopic ratios and major elements in the Marshall aquifer, southern Michigan. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, Q10004, doi:10.1029/2005GC001010.

Macleary, L. G. A., Adlem, M., Libala, M. B., 2003. Trend analysis of fluoride concentrations in surface water and groundwater: 2000–2003. Coelga Devel. Co, Report 258047/6.

- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. *Sediment Geol.* 140, 143-175.
- Mahlknecht, J., Steinich, B., Leon, I. N., 2004. Groundwater chemistry and mass transfers in the independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and massbalance models. *Environ. Geol.* 45, 781–795.
- Marimon, M.P.C., Roisenberg, A., Suhogusoff A.V., Viero A.P., 2012. Hydrogeochemistry and statistical analysis applied to understand fluoride provenance in the Guarani Aquifer System, Southern Brazil. *Environ. Geochem. Health.* 35, 391-403.
- Matsuda, J., Matsumoto, T., Sumino, H., Nagao, K., Yamamoto, J., Miura, Y., Kaneoka, I., Takahata, N., Sano, Y., 2002. The $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio of the new internal He Standard of Japan (HESJ). *Geochem. J.* 36, 191-195.
- McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Safiullah, S., Thirlwall, M.F., 2001. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour. Res.* 37, 109-17.
- MDDEFP. Ministère du développement durable de l'environnement de la Faune et des Parcs, 2012. Stratégie de protection et de conservation des sources destinées à l'alimentation en eau potable. <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/potable/strategie/strategie.pdf>
- Meyzonnat, G., Larocque M., Barbecot, F., Gagné, S., Pinti, D.L., submitted. Using hydrogeochemical data to assess vulnerability of a regional scale fractured bedrock aquifer. Submitted to *Environ. Earth Sci.*
- Morgan, J.J., Stumm, W., 1965. The role of multivalent metal oxides in limnological transformations, as exemplified by iron and manganese. In: Jaag O, editor. Proceedings of the Second International Conference, August 1964, Tokyo. Advances in Water Pollution Research, Pergamon Press. pp. 103-31.

- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P., Rahman, M., 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* 395, 338.
- Ozima, M., Podosek, F.A., 1983. Noble Gas Geochemistry. Cambridge University Press, Cambridge. 367 p.
- Pacheco, F.A.L., 1998. Application of correspondence analysis in the assessment of groundwater chemistry. *Math. Geol.* 30, 129–161.
- Paradis, S., Lavoie, D., 1996. Multiple-stage diagenetic alteration and fluid history of Ordovician carbonate-hosted barite mineralization, southern Quebec Appalachians: *Sediment. Geol.* 107, 121–139.
- Paralta, E., Ribeiro, L., 2001. Stochastic modeling and probabilistic risk maps of nitrate pollution in the vicinities of Beja (Alentejo, South Portugal). In Paper presented at 3rd International Conference on Future Groundwater Resources at Risk, Lisbon.
- Patriarche, D., Castro M.C., Goblet P., 2004. Large-scale hydraulic conductivities inferred from three dimensional groundwater flow and 4He transport modeling in the Carrizo aquifer. Texas, *J. Geophys. Res.*, **109**(B11), B11202, doi:10.1029/2004JB003173.
- Pinti, D.L., Béland-Otis, C., Tremblay, A., Castro, M.C., Hall, C.M., Marcil, J.-S., Lavoie, J.-Y., Lapointe, R., 2011. Fossil brines preserved in the St-Lawrence Lowlands, Quebec, Canada as revealed by their chemistry and noble gas isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4228–4243.
- Sano, Y., Fischer T., 2013. The analysis and Interpretation of Noble Gases in Modern Hydrothermal Systems. In P. Burnard (ed.), The Noble Gases as Geochemical Tracers, *Advances in Isotope Geochemistry*, pp. 249–317.
- Sano, Y., Tokutake, T., Takahata, N., 2008. Accurate measurement of atmospheric helium isotopes. *Anal. Sci.* 24, 521–525.

Sassano, G.P., and Schrijver, K., 1989. Framboidal pyrite early-diagenetic, late-diagenetic and hydrothermal Occurrences from the Acton Vale Quarry, Cambro-Ordovician, Qc., *American Journal of Sc.* (289), 2, 167-179.

Savenko, A.V., 2001. Interaction between clay minerals and fluoride-containing solutions. *Water Resour. Res.* 28, 274-277.

Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C. and Munnich, K.O., 1989. Tritiogenic ^3He in shallow groundwaters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 94, 245-256.

SIGEOM. Système d'informations géominières, 2014. Carte interactive. Ministère des Ressources Naturelles du Québec.

http://sigeom.mrn.gouv.qc.ca/signet/classes/I1108_afchCarteIntr?l=f

Smith, S.P., Kennedy, B.M., 1983. The solubility of noble gases in water and NaCl brine. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 47, 503-515.

Sverjenski, D.A., Garven, G., 1992. Tracing great fluid migrations. *Nature*, 356, 481-482.

Tremblay, A., Roden-Tice, M.K., Brandt, J.A., Megan, T.W., 2013. Mesozoic fault reactivation along the St. Lawrence rift system, Eastern Canada: thermochronologic evidence from apatite fission-track dating. *Geol. Soc. Am. Bull.* 125, 794-810.

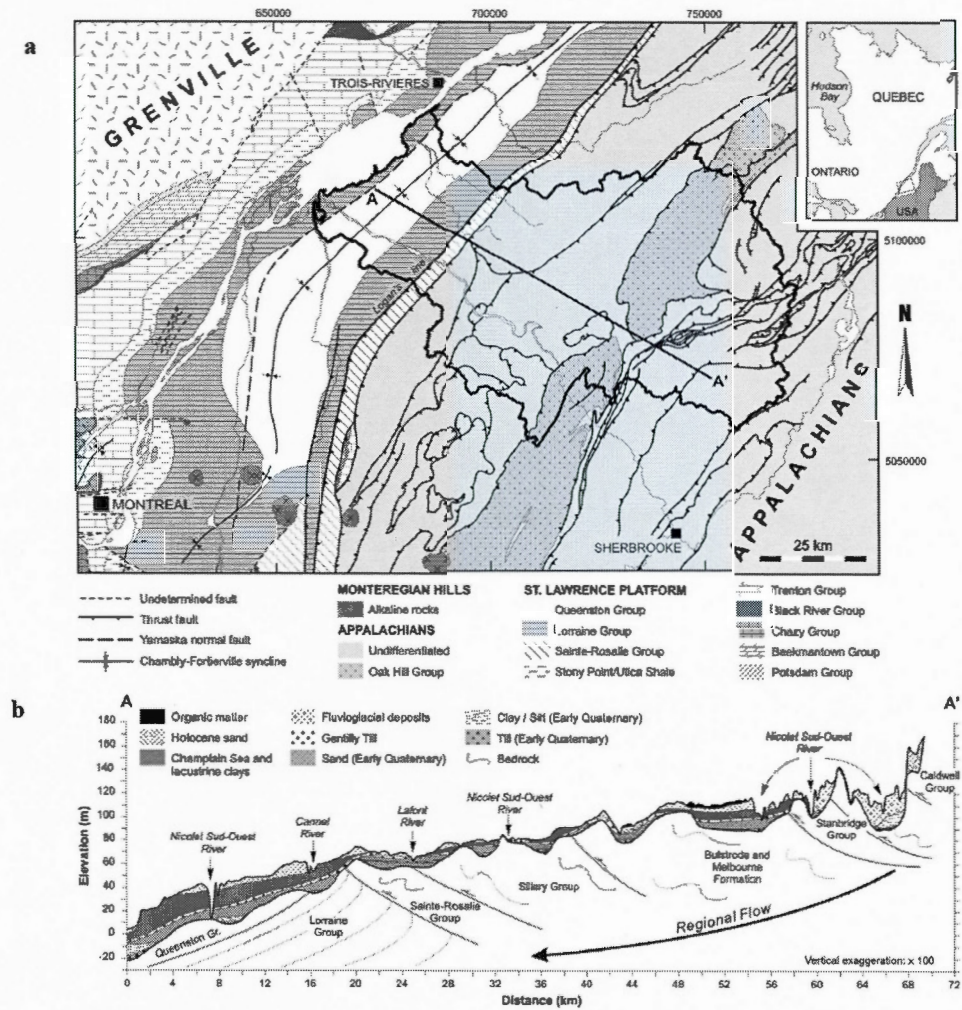
Trottier, J., Brown A.C., Gauthier, M., 1991. An Ordovician rift environment for the Memphremagog polymetallic massive sulphide deposit, Appalachian Ophiolite Belt, Quebec. *Can. J. Earth Sci.* 28, 1887-1904.

United Nations Environment Programme (UNEP), 2003. Groundwater and its susceptibility to degradation: A global assessment of the problem and options for management, ISBN: 92-807-2297-2. 140 p.

Weise, S., Moser, H., 1987. Groundwater dating with helium isotopes. Techniques in Water Resource Development. IAEA, Wien, pp. 105-126.

Weiss, R.F., 1968. Piggybacks sampler for dissolved gas studies on sealed water tubes. Deep Sea Res. 15, 695-699.

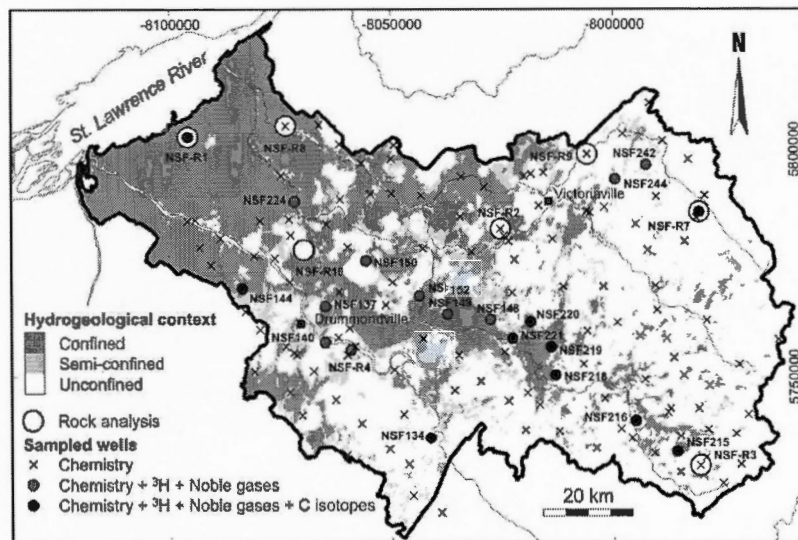
2.9. Figures



Saby et al. (2014)

Figure 2.1

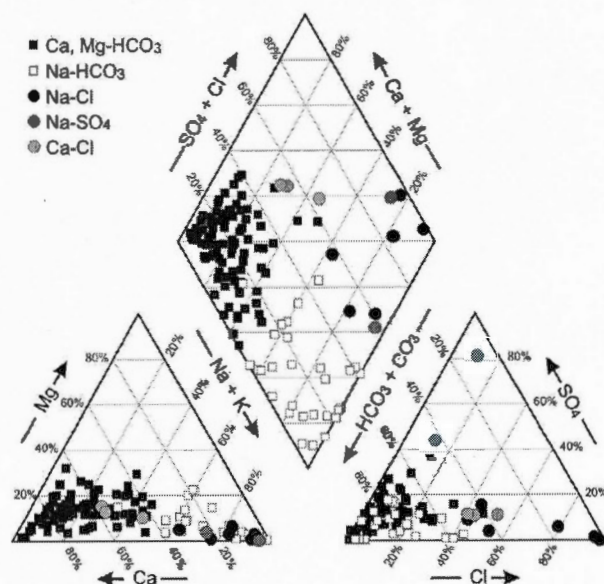
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.2

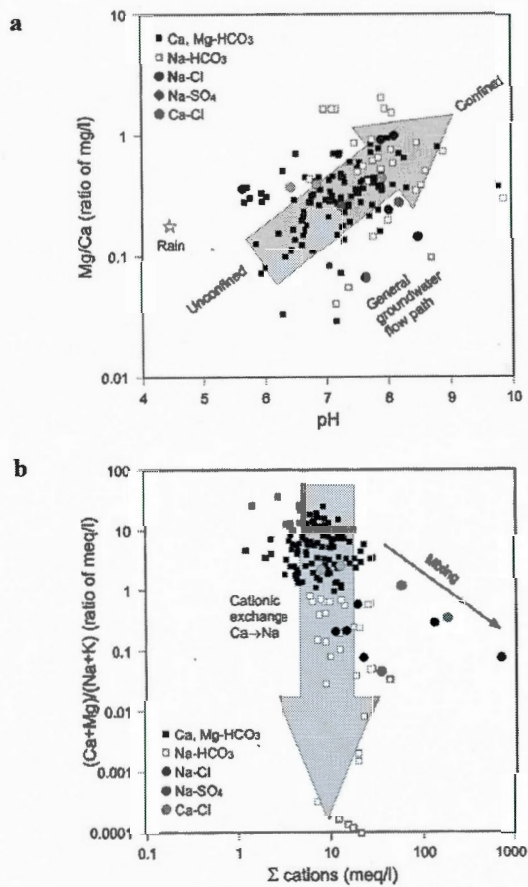
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.3

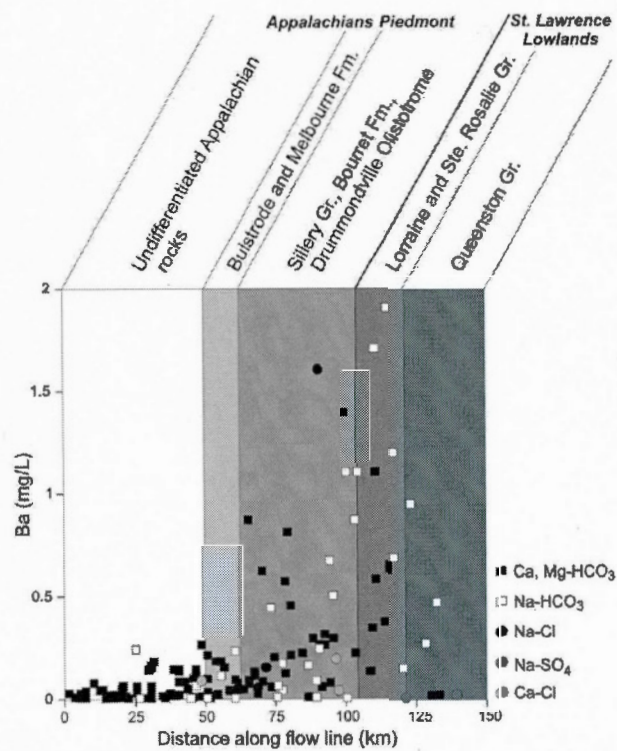
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.4

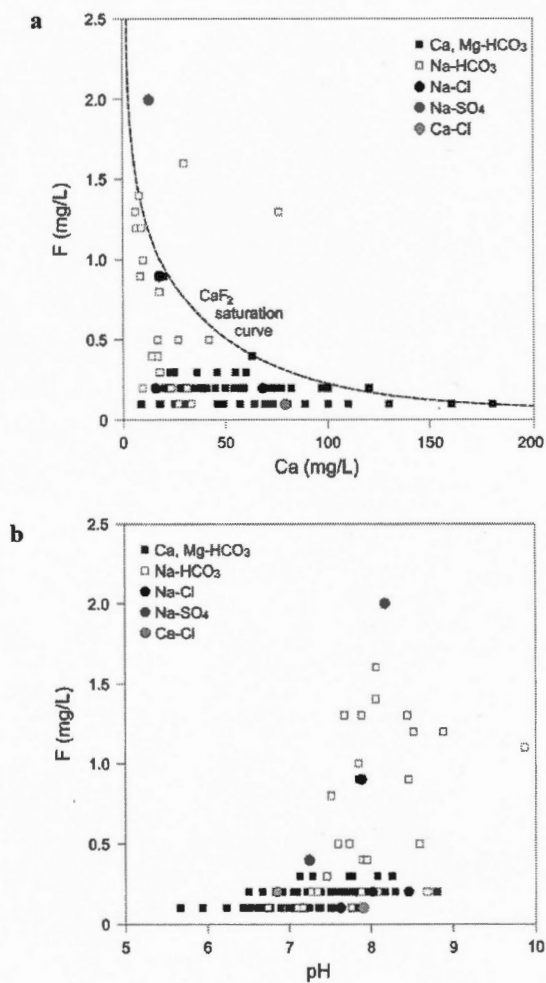
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.5

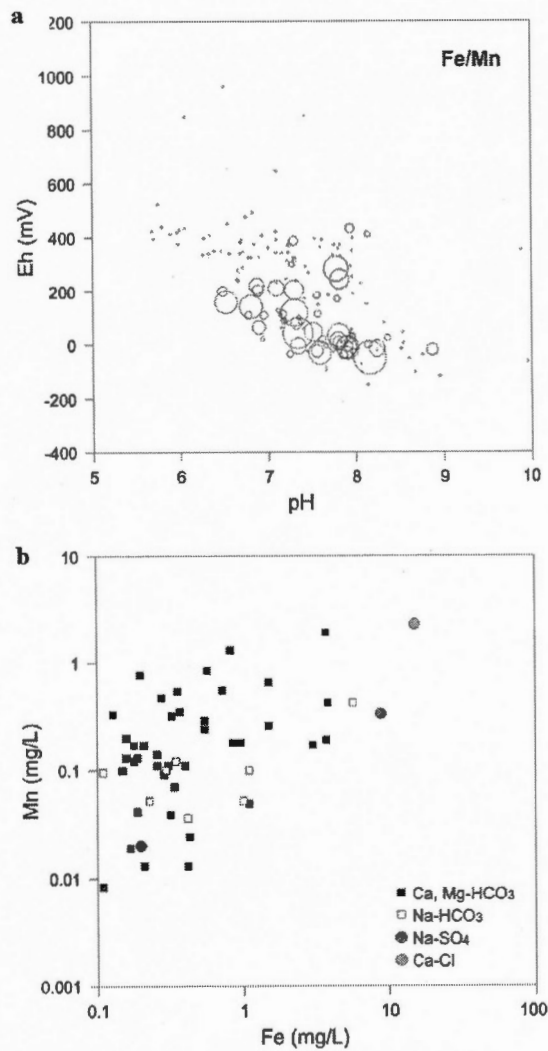
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.6

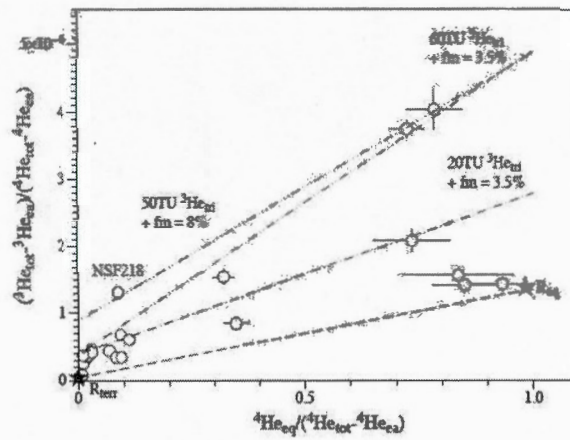
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.7

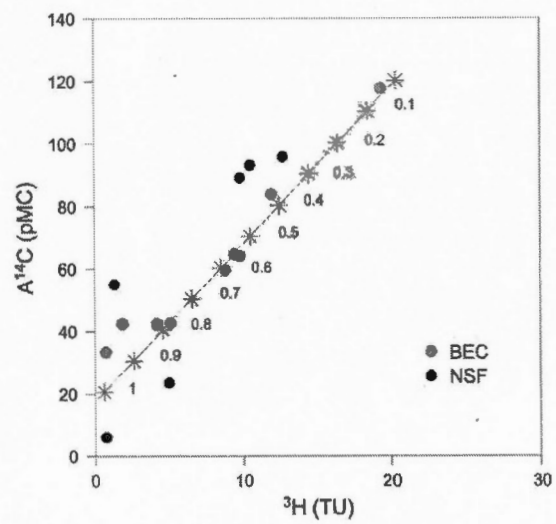
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.8

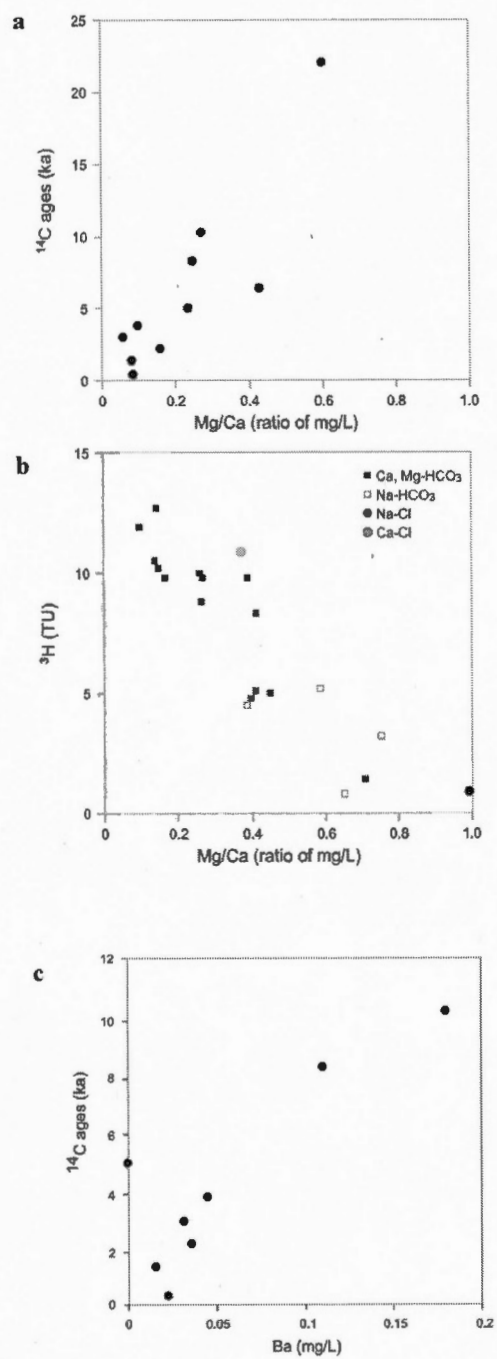
Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.9

Applied Geochemistry – To be submitted



Saby et al. (2014)

Figure 2.10

Applied Geochemistry – To be
submitted

2.10. Figure captions

Figure 2.1 a) Geological map of the St. Lawrence Lowlands with highlighted the border of the Nicolet-Saint-François watersheds. b) The geological profile along the regional flow line.

Figure 2.2 Locations of sampling sites for geochemical and specific ^3H , ^{14}C , $\delta^{13}\text{C}$ and noble gases analysis overlain on the spatial distribution of confinement conditions (after Larocque et al., 2013, modified).

Figure 2.3 Piper diagram of groundwater hydrogeochemistry representing groundwater types of the study area.

Figure 2.4 Evidence of groundwater geochemistry evolution; a) cationic exchange in groundwater between Ca^{2+} and Na^+ and salty water evidence and; b) evolution of Mg/Ca ratio against pH, indicating the dissolution of carbonates along the flow line.

Figure 2.5 Relation between the barium (Ba) concentrations in water along the flow line (geology is superposed to highlight the link with Ba). This relationship highlights the role of local geology.

Figure 2.6 a) Relationship between fluoride and calcium. The dashed line represents the dissolution curve of calcium fluoride. b) Fluoride plotted against pH.

Figure 2.7 Relationships between a) pH and Eh compared to the Fe/Mn ratio (size of the bubbles). b) Mn concentrations as a function of Fe concentrations.

Figure 2.8 Measured $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios corrected for helium air excess (R_{eq}) versus the relative amount of ^4He owing to solubility ($^4\text{He}_{\text{eq}}$) with respect to total helium corrected of air excess. The dashed line represents the mixing line between water at the recharge (Air saturated water conditions or ASW with $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio = R_{eq}) and water enriched in terrigenic ^4He (R_{terr}). Dash and dotted lines represent the addition of 20 and 60 TU helium, mixed with a terrigenic component of ratio R_{terr} .

Figure 2.9 Measured ^3H activity against the uncorrected ^{14}C activity ($A^{14}\text{C}$). the relation indicates the mixing between a modern and an older common water component in the basin. Numerals on the theoretical mixing line represents the percentage of the older component in the mixing

Figure 2.10 a) ^{14}C ages plotted against Mg/Ca ratio and b) evolution of the Mg/Ca ratio with the decrease of the ^3H activity. These two last plots clearly relate the chemical evolution of groundwater with its residence time and prolonged water-rock interaction. c) Relation between the barium (Ba) concentrations and with ^{14}C ages. This relationship highlights the role of prolonged water-rock interactions as major cause of barium enrichments in sampled waters.

2.11. Tables

Table 2.1. ^3H - ^3He and ^{14}C ages of groundwater from the Nicolet Saint-François basin

Well name	$\frac{^3\text{H}}{^4\text{H}}$	TU	$\frac{^3\text{He}_{\text{atm}}}{\text{ccSTP/g}}$	^3H - ^3He age yrs	A ^{14}C pMC	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	^{14}C ages (yrs)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
						V-PDB	corrected*	V-SMOW
NSF134	8.8 ± 1.0	1.10E-13	±	12.36 ± 1.7	60.8 ± 0.2	-10.7	2140 ± 10	-11.87
NSF137	5.2 ± 0.8	7.92E-13	±	42.61 ± 2.7	±	±	±	-11.34
NSF140	9.8 ± 1.0	2.32E-14	±	11.51 ± 0.9	±	±	±	-10.63
NSF144	1.4 ± 0.6	1.57E-13	±	66.09 ± 7.5	56.1 ± 0.20	-16.3	6280 ± 20	±
NSF148	8.3 ± 0.7	2.63E-13	±	41.43 ± 1.4	±	±	±	-10.91
NSF149	4.5 ± 0.5	5.19E-13	±	57.24 ± 1.9	±	±	±	-11.09
NSF150	10.9 ± 0.9	1.35E-12	±	57.05 ± 1.4	±	±	±	-11.02
NSF152	4.8 ± 0.6	1.82E-13	±	42.41 ± 2.1	±	±	±	-11.56
NSF215	10.5 ± 1.1	8.01E-15	±	4.44 ± 0.4	94.7 ± 0.4	-20	1310 ± 10	-10.79
NSF216	9.8 ± 0.8	5.93E-13	±	48.13 ± 1.4	90.6 ± 0.3	-22.1	4860 ± 20	-11.68
NSF218	11.9 ± 1.0	5.83E-13	±	51.41 ± 1.4	85.2 ± 0.3	-18.6	2880 ± 10	-11.70
NSF219	12.7 ± 1.0	6.51E-13	±	40.37 ± 1.3	97.3 ± 0.4	-20.3	280 ± 2	-11.86
NSF220	5.1 ± 0.6	1.78E-13	±	47.93 ± 2.0	43.5 ± 0.2	-16	8200 ± 40	-11.32
NSF221	5 ± 0.6	6.39E-13	±	56.17 ± 2.1	24.3 ± 0.2	-12.3	10210 ± 80	-11.20
NSF224	0.8 ± 0.3	1.39E-13	±	7.22 ± 0.6	±	±	±	-10.57
NSF242	10.2 ± 1.0	1.42E-14	±	14.77 ± 1.2	±	±	±	-12.71
NSF244	10 ± 1.0	4.70E-14	±	±	±	±	±	-12.18
NSFR1	0.8 ± 0.6	-5.78E-14	±	±	6.5 ± 0.1	1.9	22600 ± 350	-12.31
NSFR4	3.2 ± 0.6	2.12E-13	±	47.06 ± 3.2	±	±	±	-11.71
NSFR7	9.8 ± 1.0	6.71E-14	±	22.93 ± 1.3	±	-17.7	3690 ± 10	-12.14
BEC118	19.3 ± 1.1	±	±	±	65.4 ± 0.2	±	±	±
BEC119	0.8 ± 0.4	±	±	±	119.6 ± 0.3	±	±	±
BEC126	4.2 ± 0.6	±	±	±	34.15 ± 0.2	±	±	±
BEC147	9.4 ± 0.8	±	±	±	43.21 ± 0.2	±	±	±
BEC148	1.9 ± 0.4	±	±	±	65.95 ± 0.2	±	±	±
					43.17 ± 0.2	±	±	±

* Using the Fontes and Garnier (1979) correction model

† Uncorrected age

Table 2.2. Chemical analysis of rocks from the Nicolet Saint-François basin

Well name	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TOT/S	TOT/C	Ba	F	Fe ₂ O ₃	MnO
	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	%	%
NSF-R1	6.62	3.25	1.05	3.3	0.13	1.68	345	896	6.1	0.12
NSF-R2	35.81	1.45	0.4	1	0.35	8.53	244	650	1.7	0.03
NSF-R3	2.76	2.64	1.74	1.04	0.79	1.17	1055	905	4.87	0.16
NSF-R7	1.05	1.7	1.21	3.2	<0.02	0.15	692	717	8.55	0.11
NSF-R8	3.33	3.64	0.99	3.16	0.35	0.82	485	794	5.81	0.18
NSF-R9	39.22	3.14	0.38	0.36	0.1	10.09	124	386	1.27	0.03
NSF-R10	10.69	3.1	0.97	3.68	0.81	3.16	223	955	4.91	0.07

2.12. Appendix

Appendix 2.1. Hydrogeochemical analysis of groundwater from the Nicolet Saint-François study area

Well name	Depth (m)	Elevation (m)	Temperature (°C)	pH	Eh (mv)	E.C. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Ca^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
NSF100	60	130	11.4	7.51	-95	388	56	12	9.4
NSF101	30	120	11.4	7.76	169	431	27	10	55
NSF103	60	80	11.5	8.01	-315	1037	68	10	130
NSF104	33	180	9.0	6.89	-189	615	100	16	11
NSF105	6	162	9.5	7.80	-250	454	57	15	20
NSF106	120	188	10.0	7.11	138	483	69	19	6.1
NSF107	30	196	9.5	7.87	-165	374	69	6.7	3.1
NSF108	35	83	12.7	7.53	-242	499	80	16	5.5
NSF109	30	73	11.0	8.07	-363	660	30	28	76
NSF110	15	69	11.7	7.85	-220	561	58	13	48
NSF111	40	81	10.0	7.68	-238	750	30	7.5	150
NSF112	29	54	8.8	8.08	-211	626	60	14	49
NSF113	39	81	10.6	6.85	-146	3	260	62	260
NSF114	20	83	9.6	7.15	-116	818	0.41	0.01	210
NSF115	54	131	9.5	7.24	116	545	82	15	9
NSF116	15	127	10.5	7.25	114	557	79	13	16
NSF118	16	88	11.2	6.76	-67	1040	160	27	19
NSF120	33	234	11.8	7.05	139	355	56	10	4.1

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF121	13	270	8.5	7.38	87	290	49	5.7	5.4
NSF124	45	288	9.6	6.80	172	246	38	7.5	2.1
NSF125	90	283	9.8	8.00	23	256	21	12	16
NSF126	30	321	11.0	5.95	174	169	19	3.8	4.1
NSF127	3	302	11.9	6.03	657	123	17	3.2	2.3
NSF128	90	204	11.2	5.77	239	232	31	5.7	3.5
NSF130	50	147	10.7	7.24	185	511	55	16	35
NSF132	20	120	9.4	6.83	12	798	100	25	25
NSF133	26	106	10.1	7.75	-177	358	26	21	17
NSF134	60	128	9.4	7.74	157	429	75	12	7.2
NSF135	10	179	8.9	6.78	294	494	82	5.5	3.4
NSF137	44	82	10.4	8.08	210	527	31	11	58
NSF138	26	106	9.3	7.88	231	291	23	5.9	32
NSF139	20	110	10.2	7.91	196	186	23	5.9	9.5
NSF140	50	79	16.9	7.37	660	254	24	3.9	19

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF144	11	70	10.5	8.18	-234	351	28	12	30
NSF146	50	47	10.4	6.67	143	535	55	15	32
NSF147	225	42	9.5	8.18	-226	1489	13	2.2	340
NSF148	120	119	12.2	6.84	-5	800	120	30	18
NSF149	17	104	10.6	7.27	-131	422	17	4	74
NSF150	45	99	10.1	6.43	146	481	49	11	25
NSF151	60	99	8.3	8.30	-186	292	40	8.8	10
NSF152	23	93	12	7.75	-205	337	41	9.9	14
NSF154	24	102	11.4	7.89	-155	755	18	10	130
NSF155	14	90	10.0	7.07	-82	568	82	17	15
NSF158	23	79	9.5	8.53	-263	426	6.5	1.5	96
NSF161	18	61	11.0	7.20	-247	1356	160	66	52
NSF164	9	102	10.4	7.35	-149	899	0.3	0.01	210
NSF165	2	245	9.6	5.65	222	650	17	3.7	100
NSF168	41	120	11.1	7.10	-147	631	0.01	0.01	150
NSF169	22	114	9.5	7.84	-241	207	30	4.4	4.5

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF170	53	134	9.6	6.99	30	925	130	23	40
NSF171	54	50	11.0	7.90	146	455	17	21	45
NSF173	24	60	10.1	9.87	-276	416	2.2	0.41	91
NSF174	59	56	10.2	7.74	-199	932	27	15	170
NSF175	30	71	10.6	7.73	-37	483	46	20	28
NSF177	39	121	8.3	7.70	170	457	72	9.4	8.8
NSF178	45	130	9.7	7.25	-2	510	63	17	23
NSF181	90	348	8.7	6.89	206	188	25	6.8	2.1
NSF182	90	209	9.2	7.89	88	400	39	9	28
NSF183	1	413	14.0	5.67	193	69	8.8	1.5	2.1
NSF184	75	281	11.8	6.61	72	500	82	6.1	16
NSF185	1	316	14.0	5.94	218	123	18	0.8	4.3
NSF186	20	158	10.3	7.51	-57	378	18	5.4	57
NSF187	26	127	10.8	6.44	-8	1093	160	11	52
NSF188	39	160	11.9	7.10	-96	928	120	23	56

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF200	46	354	8.2	5.96	228	219	31	5.3	4.3
NSF201	40	283	8.3	7.22	94	259	30	13	6.6
NSF202	40	262	8.8	7.41	64	453	74	14	4.8
NSF203	55	220	9.8	7.17	110	471	0.01	0.01	120
NSF204	31	261	8.6	6.30	206	192	26	8	4.5
NSF205	46	294	9.1	7.78	-202	251	25	6.7	22
NSF206	30	413	9.5	6.85	123	556	78	18	16
NSF207	31	298	7.8	7.18	140	184	30	5	2.3
NSF208	30	291	8.6	7.19	169	378	69	6.5	5.6
NSF209	30	374	9.3	7.16	39	236	46	0.82	1.6
NSF210	250	292	9.1	6.66	192	312	47	6.4	5.3
NSF211	55	300	8.3	7.48	193	359	56	12	3.7
NSF212	4	264	8.2	6.77	121	419	63	12	5.3
NSF213	26	167	10.1	6.96	158	727	0.01	0.01	170
NSF214	2	174	9.6	7.23	120	348	70	3.1	3.2
NSF215	24	298	8.9	6.501	250	650	54	4.5	56
NSF216	92	227	9.8	9.8	149	314	42	9.9	6.8
NSF217	24	223	10.2	7.68	131	319	38	10	12
NSF218	2	161	12.6	7.051	188	439	80	4.7	7
NSF219	6	130	8.8	6.227	132	236	38	3.3	2.7
NSF220	30	119	9.1	7.834	-222	235	31	7.7	8.3

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF221	107	120	9.4	7.286	-168	456	55	15	29
NSF222	43	80	10.0	8.60	-315	602	17	5.2	110
NSF223	27	65	10.7	7.60	-216	644	59	15	63
NSF224	61	60	9.6	7.85	-223	1855	9.9	3.9	420
NSF225	21	57	10.2	7.95	-233	418	14	14	53
NSF226	46	110	11.4	8.00	-284	314	24	2.9	46
NSF227	49	94	10.3	8.47	-206	1124	16	1.4	220
NSF228	18	93	10.8	7.56	-191	294	45	7.6	5.9
NSF229	30	84	10.8	8.69	-250	314	9.6	0.57	65
NSF230	50	65	9.3	7.91	-239	287	35	7.4	14
NSF231	37	65	9.6	7.39	-236	661	77	28	16
NSF232	40	209	10.3	7.76	126	334	46	12	6.5
NSF233	38	321	10.0	6.64	180	246	42	5.4	1.7
NSF234	3	470	10.1	5.86	212	74	13	1	0.38
NSF235	50	302	9.1	6.65	179	308	50	7.1	3.1
NSF236	46	236	10.8	7.54	160	388	50	18	3.8
NSF238	92	146	9.4	7.90	47	758	79	21	37
NSF239	50	115	10.2	7.29	-216	704	120	10	14
NSF240	46	180	10.8	6.74	121	1002	1.6	0.42	230

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF241	2	173	12.0	6.35	147	321	59	3.6	1.6
NSF242	61	251	7.2	6.64	136	194	32	2.9	2.4
NSF244	92	170	9.9	7.36	-35	577	89	14	13
NSF245	46	390	10.5	7.30	-130	204	32	4.5	4.3
NSF247	1	298	13.1	6.29	135	135	27	0.54	0.75
NSF248	38	274	10.6	6.02	235	271	46	2.3	4.5
NSF251	2	234	13.7	7.05	221	432	84	4.3	2.5
NSF252	44	233	7.9	7.90	-179	186	21	6.4	8
NSF253	37	309	10.1	7.05	450	447	70	9.1	6.8
NSF254	2	437	12.9	5.72	324	111	13	2.9	3.8
NSF256	61	270	8.8	6.23	195	470	64	6	16
NSF257	30	270	9.3	7.56	189	247	32	7.9	6.3
NSF259	73	67	11.3	8.88	-332	1347	9.3	4.1	270
NSF260	90	90	10.5	6.73	-99	661	100	17	11

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF261	21	110	9.4	8.80	-232	243	20	9.7	16
NSF262	20	84	10.0	8.26	-128	400	36	14	28
NSF264	99	90	11.5	7.60	-296	673	42	14	93
NSF265	14	126	16.1	6.47	772	220	29	2.9	11
NSF266	8	136	16.6	6.70	276	231	26	2.9	16
NSF267	15	24	10	6.52	138	251	28	12	6.9
NSF268	30	93	14.9	7.60	-308	326	39	8.5	19
NSF269	56	103	10.3	8.46	-164	510	8.4	4.4	120
NSF270	30	103	12.8	7.50	-235	302	47	9.4	6.6
NSF271	55	76	12	7.89	-188	1187	76	24	170
NSF-R2	60	118	15	7.85	-202	235	20	9.3	15
NSF-R3	52	307	11.5	7.13	-120	250	23	9.8	14
NSF-R4	58	108	8.06	8.06	-56	455	8.1	3.7	82
NSF-R6	54	389	9.6	7.63	-22	376	320	13	1100
NSF-R7	55	415	8.6	6.67	84	7640	57	5.7	10
NSF-R8	91	42	9.4	7.25	-90	7500	440	70	1400
NSF-R9	52	148	9.5	7.05	5	640	97	25	6.7

Well name	Depth	Elevation	Temperature	pH	Eh	E.C.	Ca2+	Mg2+	Na+
NSF-R1	84	27	8.7	8.1	-263	31500	300	180	6400
NSF-R5	54	7	10.2	7.72	78	399	49	25	3
NSF PZ8	8	275	9.1	6.61	35	403	73	8.8	6.1
NSF PZ6	4	137	10.5	7.27	33	664	120	13	11
NSF PZ4P	9	115	7.5	7.76	38	337	33	2.9	45
NSF PZ3	7	71	10.9	7.50	-22	686	59	19	57
NSF PZ2	9	71	9.8	7.91	-17	326	50	11	15
NSF300	0	77	9.6	6.48	-49	1131	180	32	34
NSF301	30	84	11.6	7.12	-95	855	110	19	43
NSF306	30	71	11.2	7.30	-110	610	73	18	35
NSF307	33	70	10.7	8.45	-227	853	6.2	1.3	190
NSF308	80	74	11	6.91	-100	518	75	16	10
NSF309	46	66	7.16	12.60	-27	892	0.01	0.01	210
NSF313	40	259	12.8	7.05	26	397	64	11	5.9
NSF314	10	103	11.3	7.46	-163	314	18	9.4	34

Well name	K ⁺ (mg.L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ⁻ (mg.L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Ba ²⁺ (mg.L ⁻¹)	F ⁻ (mg.L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Mn ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Sr ²⁺ (mg.L ⁻¹)
NSF100	1.4	11	34	150	0.072	0	0.18	0.12*	0.54
NSF101	1	20	31	160	0.44	0.1	0	0.088*	1.3
NSF103	2.7	220	17	180	1.6*	0.2	0	0.14*	3.4
NSF104	2.8	14	40	270	0.18	0	0.57	0.84*	1.2*
NSF105	0.87	16	34	180	0.094	0.1	0.26	0.11*	1.1
NSF106	0.66	18	17	190	0.097	0	0	0.00045	1
NSF107	1.4	2.6	27	170	0.092	0	0	0.34*	0.6
NSF108	1.4	3.9	63	200	0.22	0.1	0.43	0.024	2.1*
NSF109	5.8	33	39	260	1.2*	1.6*	0	0.02	8.1
NSF110	3.2	23	33	230	0.65	0.2	0.29	0.091*	0.72
NSF111	2.4	24	5	360	1.7*	1.3	0	0.054*	1.1
NSF112	2.8	61	20	220	1.4*	0.3	0.26	0.14*	1.6
NSF113	11	650	140	440	0.19	0.2	15	2.3*	8.1*
NSF114	1.1	21	69	330	0	0.1	0	0.0096	0.0096
NSF115	5.3	4.4	54	220	0.083	0	0	0.32*	0.65
NSF116	1.9	27	46	200	0.21	0.1	0.28	0.47*	1.5
NSF118	22	18	77	460	0.13	0.1	3.7	0.19*	1.6*
NSF120	0.54	5.4	10	160	0	0	0	0.042	0.37

Well name	K+	Cl-	SO4-	HCO3-	Ba2+	F-	Fe2+	Mn2+	Sr2+
NSF121	0.42	1.6	10	130	0.0095	0.1	0	0	0.4
NSF124	1.4	1.4	13	110	0.0036	0	0	0.098*	0.24
NSF125	0.25	4.8	13	110	0.056	0.2	0	0.017	0.4
NSF126	7.9	8	13	49	0.037	0	0	0.00041	0.097
NSF127	0.61	1.8	11	45	0.0057	0	0	0.00051	0.099
NSF128	0.31	22	9	65	0	0	0	0.012	0.26
NSF130	0.77	10	31	220	0.041	0.2	0.31	0.11*	1.8*
NSF132	11	20	65	330	0.088	0.2	0.32	0.039	1.6*
NSF133	7.2	2.1	0.01	180	0.27	0.4	0.27	0.014	0.56
NSF134	0.99	12	25	170	0.036	0	0	0	0.69
NSF135	28	3	17	210	0.023	0	0	0.0015	0.87
NSF137	6.1	52	26	160	0.67	0.2	0.11	0.095*	1.3
NSF138	3.4	0.3	0.01	150	0.24	0.2	0.35	0.12*	0.46*
NSF139	1.8	1.5	6	87	0.074	0.2	0	0.032	0.4
NSF140	1.3	15	41	54	0.0081	0	0	0.0016	0.12

Well name	K+	Cl-	SO4-	HCO3-	Ba2+	F-	Fe2+	Mn2+	Sr2+
NSF144	4.8	0.6	0.01	180	0.58	0.2	0	0.034	3.1
NSF146	1.8	41	29	170	0.017	0.2	0	0.00083	0.24
NSF147	3.5	110	400	380	0.021	2*	0.2	0.02	0.71
NSF148	5	24	4	380	0.87	0.2	0.85	0.18*	2.3*
NSF149	6.2	13	7	180	0.041	0.2	0.23	0.052*	0.28
NSF150	1.4	77	20	81	0.034	0	0	0.00097	0.33
NSF151	1	0.8	17	130	0.26	0.2	0.16	0.13*	1.2
NSF152	3.7	3.7	0.01	160	0.22	0.2	1.5	0.26*	0.58*
NSF154	0.7	120	26	140	0.15	0.9	0	0.0077	3.2
NSF155	3.4	6.9	33	250	0.45	0.2	0.82	1.3*	1.1*
NSF158	2.6	5.9	0.01	200	0.5	1.2	0	0.035	0.24
NSF161	14	40	26	660	3.4*	0.1	0.72	0.55*	3.2*
NSF164	1	44	66	310	0.0044	0.2	0	0.0028	0.01
NSF165	0.84	160	12	31	0.009	0	0	0.0025	0.11
NSF168	0.84	27	50	220	0	0.1	0	0.00058	0
NSF169	2.6	5.6	5	86	0.11	0.1	0.34	0.07*	0.29*

Well name	K+	Cl-	SO4-	HCO3-	Ba2+	F-	Fe2+	Mn2+	Sr2+
NSF170	4.3	55	67	330	0.046	0.1	0	0.034	1.4
NSF171	12	6	0.01	230	0.27	0.4	0	0.089*	0.27
NSF173	0.96	13	0.01	180	0.15	1.1	0	0.0075	0.17
NSF174	6.5	24	0.01	470	0.47	0.5	1.1	0.1*	0.4*
NSF175	6.2	3.1	11	280	1.1*	0.3	0.19	0.13*	2
NSF177	1.1	15	31	180	0.039	0.2	0	0.01	0.65
NSF178	1.6	16	31	220	0.075	0.4	0.11	0.0083	2.8
NSF181	0.48	2.3	11	78	0.0074	0.1	0	0.032	0.13
NSF182	0.81	37	26	110	0.16	0.2	0	0.003	1.2
NSF183	0.11	4.7	6	24	0.0085	0.1	0	0.0033	0.057
NSF184	0.55	16	7	230	0.18	0	0	0.76*	0.62
NSF185	0.36	11	7	35	0.017	0.1	0	0.0021	0.099
NSF186	0.7	12	18	150	0.059	0.8	0	0.055*	1.3
NSF187	5.3	140	39	310	0.26	0.1	0.4	0.11*	1.6*
NSF188	2.5	110	55	300	0.056	0.2	0	0.025	2.1

Well name	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	Ba ²⁺	F ⁻	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺
NSF200	1.7	12	15	72	0.0068	0	0	0.00079	0.16
NSF201	0.44	4	12	120	0.042	0.2	0.37	0.35*	0.31*
NSF202	0.49	6.8	21	210	0.062	0	0	0.31*	0.59
NSF203	0.52	10	22	210	0	0.1	0	0.0011	0.0027
NSF204	0.52	3.9	8	84	0	0	0	0	0.18
NSF205	0.01	7.5	6	110	0.0044	0.3	0	0.065*	0.44
NSF206	0.81	40	15	210	0.025	0	0	0.28*	0.4
NSF207	0.43	0.7	6	89	0	0	0	0	0.25
NSF208	0.52	5.2	22	170	0.058	0.1	0.13	0.33*	0.78
NSF209	0.23	1.3	14	100	0.0032	0	0	0.21*	0.48
NSF210	3.9	13	31	100	0.0069	0	0	1.7*	0.42
NSF211	1.8	3.1	28	160	0.021	0	0	0.21*	0.5
NSF212	8.5	6.2	18	170	0.014	0	0	0.00068	0.44
NSF213	0.82	95	29	180	0	0	0	0	0
NSF214	0.43	4.9	6	170	0.0084	0	0	0	0.56
NSF215	3	110	28	100	0.016	0.2	0	0.0016	0.19
NSF216	0.44	21	18	110	0	0	0	0.0038	0.3
NSF217	0.43	15	17	120	0.012	0.2	0	0.13*	0.38
NSF218	6.2	12	9	180	0.031	0	0	0.00051	0.64
NSF219	3.3	6.5	11	92	0.022	0	0	0.0011	0.39
NSF220	1.1	3.2	12	110	0.11	0.2	0.21	0.013	0.75

Well name	K+	Cl-	SO4-	HCO3-	Ba2+	F-	Fe2+	Mn2+	Sr2+
NSF221	2	14	27	190	0.18	0.3	0.42	0.013	2.3*
NSF222	2.7	66	5	190	0.87	0.5	0	0.048	0.69
NSF223	3	23	24	270	0.34	0.2	0.36	0.54*	1.6*
NSF224	4.4	340	0.01	490	0.69	1	1	0.052*	0.95*
NSF225	13	3.8	0.01	210	0.95	0.4	0	0.038	0.65
NSF226	1.7	1	13	150	0.23	0.2	0	0.29*	0.75
NSF227	4.8	190	68	170	0.049	0.2	0	0.043	0.37
NSF228	2.8	1.2	9	140	0.2	0.2	0.55	0.29*	0.63*
NSF229	2.1	0.6	14	140	0.16	0.2	0	0.015	0.25
NSF230	2.3	5	15	120	0.31	0.2	0.18	0.17*	0.61
NSF231	13	27	73	220	0.055	0.2	0	0.0024	3.2
NSF232	2.2	3.2	18	150	0.13	0.1	0	0.0037	1.2
NSF233	0.49	0.7	6	120	0.058	0	0	0	0.23
NSF234	0.17	0.4	5	31	0.0043	0	0	0.073*	0.02
NSF235	1.1	4.1	29	110	0.013	0	0	0.25*	0.34
NSF236	0.75	6.7	8	160	0.012	0	0	0	0.5
NSF238	1	120	34	140	0.086	0.1	0	0.091*	4.2
NSF239	1.1	33	97	200	0.14	0	3.8	0.42*	1.4*
NSF240	11	30	88	360	0	0.1	0	0.0023	0.023

Well name	K+	Cl-	SO4-	HCO3-	Ba2+	F-	Fe2+	Mn2+	Sr2+
NSF241	1.7	2.6	12	130	0.024	0	0	0.00083	0.45
NSF242	0.64	1.4	24	64	0.017	0	0	0.0019	0.3
NSF244	1.3	23	46	210	0.079	0.1	0	0.015	1.2
NSF245	0.01	0.4	12	88	0.026	0	0	0.18*	0.44
NSF247	0.01	0.6	3	64	0.0061	0	0	0.0069	0.034
NSF248	1.7	4	9	98	0.081	0	0	0.026	0.23
NSF251	0.9	6.2	9	180	0.0092	0	0	0	0.74
NSF252	0.29	0.7	6	89	0.018	0.2	0.21	0.17*	0.33
NSF253	0.31	21	25	170	0.036	0.1	0	0.67*	0.4
NSF254	0.73	6.3	6	35	0.0044	0	0	0.0015	0.039
NSF256	9.7	22	25	140	0.14	0.1	0	0.00085	0.58
NSF257	0.55	2.1	13	110	0.0026	0.1	0	0	0.21
NSF259	1.6	210	4	350	1.1*	1.2	0	0.0059	1.8
NSF260	4.8	8.1	25	310	0.57	0.1	3.7	1.9*	0.51*

Well name	K+	Cl-	SO ₄	HCO ₃	Ba ²⁺	F-	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺
NSF261	5.3	0.7	0.01	120	0.12	0.2	0.19	0.041	0.58
NSF262	4.7	4.3	9	200	0.29	0.3	0	0.13*	1.1
NSF264	4.2	40	33	280	1.1*	0.5	0	0.15*	2.4
NSF265	1.5	15	8	78	0.016	0	0	0.005	0.21
NSF266	1.8	19	8	76	0.014	0	0	0.0014	0.19
NSF267	1.7	4	9	110	0.019	0.1	0	0.053*	0.11
NSF268	4.6	11	11	140	0.29	0.2	0	0.18*	1.1
NSF269	1.6	20	15	220	0.084	0.9	0	0.0058	0.83
NSF270	3.1	12	5	130	0.26	0.1	0.96	0.18*	1*
NSF271	3	210	12	260	1.9*	1.3	0.3	0.1*	5.3*
NSF-R2	0.9	1.9	13	110	0.13	0.9	0	0.009	1.4
NSF-R3	0.44	5	13	120	0.075	0.3	0.33	0.32*	0.29*
NSF-R4	1.7	40	14	150	0.062	1.4	0	0.011	1.3
NSF-R6	1.8	2400	38	83	0.15	0.1	0	5.3*	1.2
NSF-R7	1.1	44	15	110	0.044	0.1	0	0.066*	0.51
NSF-R8	15	460	3600	330	0.0076	0.4	8.8	0.33*	8.4*
NSF-R9	0.97	4.6	36	310	0.14	0.2	0.17	0.019	1.9

Well name	K+	Cl-	SO4-	HCO3-	Ba2+	F-	Fe2+	Mn2+	Sr2+
NSF-R1	37	11000	0.01	210	90*	0.8	6.9	0.19*	56*
NSF-R5	0.99	3.1	9	210	0.21	0	1.1	0.049	0.74*
NSF PZ8	0.72	5.2	26	230	0.014	0.1	0.1	0.77*	0.54
NSF PZ6	7.2	23	28	320	0.15	0	0	0.054*	1.3
NSF PZ4P	4.2	6.3	23	150	0.24	0.1	5.7	0.42*	0.32*
NSF PZ3	4.5	37	27	320	0.37	0.2	0.15	0.1*	2.2
NSF PZ2	2.1	9.5	13	160	0.63	0.2	0	0.098*	1.1
NSF300	2.2	48	110	470	0.046	0.1	3	0.17*	1.3*
NSF301	2.4	130	63	200	0.14	0.1	0.55	0.24*	0.8*
NSF306	3.2	9.3	59	260	0.81	0.2	0.16	0.2*	0.85
NSF307	1.5	64	11	320	0.17	1.3	0	0.0077	0.2
NSF308	1.6	21	38	210	0.62	0.2	1.5	0.65*	0.73*
NSF309	1.4	74	16	320	0.0039	0.2	0	0.0015	0.016
NSF313	0.49	2.4	32	180	0.025	0.1	0	0.61*	0.61
NSF314	7.4	5.1	0.01	160	0.11	0.3	0.42	0.036	0.57*

* Overruns of standards (Ba: 1; F: 1.5; Fe: 0.3; Mn: 0.05 mg/L)

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CONCLUSION

L'objectif général de ce mémoire était d'étudier la composition géochimique et isotopique des eaux souterraines et de comprendre les processus à l'origine de la concentration des éléments chimiques dans la roche aquifère ainsi que les processus de libération et de mise en solution de ces éléments. Cela a permis de mettre en évidence l'utilité de certains éléments comme traceurs de l'évolution géochimique de l'eau dans le milieu souterrain ainsi que de dresser un portrait général de la qualité naturelle des eaux souterraines de la zone d'étude. Les objectifs spécifiques étaient 1) de comprendre le lien entre la géologie et les différentes masses d'eau souterraines présentes sur la zone d'étude; 2) de déterminer des temps de séjour des eaux souterraines; 3) de comprendre les processus à l'origine de la concentration des éléments chimiques dans la roche aquifère et dans le milieu environnant à l'aide de modèles préétablis; 4) de montrer les processus à l'origine de la libération des certains éléments de la roche vers le milieu aqueux.

L'utilisation des ions majeurs (Ca, Mg, Na, K, Cl, SO₄, HCO₃) a permis dans un premier temps de tracer un portrait des grands types d'eaux présents sur la zone d'étude ainsi que d'identifier les zones de recharge et de décharge des eaux souterraines. La zone de recharge privilégiée se situe donc dans le piedmont appalachien avec des eaux du type Ca-HCO₃ caractéristiques de la dissolution des carbonates situés proches de la surface, par les

précipitations plus acides. Les eaux situées plus en aval du bassin de type Na-HCO_3 correspondent à des eaux ayant circulé plus longtemps dans le milieu aquifère. Ce type d'eau reflète le processus d'échange cationique entre le calcium présent dans les eaux jeunes et le sodium des minéraux contenus dans la roche aquifère. Des eaux du type Ca-Cl et Na-SO_4 ont également été retrouvées sur la zone d'étude en faible proportion et s'apparentent à des anomalies locales. Ces données indiquent donc un écoulement régional allant des Appalaches vers le fleuve Saint-Laurent.

Pour confirmer ces premiers résultats des analyses isotopiques d'hélium, de carbone, de tritium et des isotopes stables de l'eau ont permis de déterminer de façon plus précise les temps de séjour des eaux souterraines. Les résultats obtenus par la datation $^3\text{H}/^3\text{He}$ ont donné des âges allant de $4,4 \pm 0,1$ ans pour les puits situés dans le piedmont des Appalaches à des âges allant jusqu'à $66,1 \pm 7,4$ ans pour la zone aval. Les résultats obtenus par la datation au ^{14}C ont donné des âges allant de $283 \pm 0,001$ à $10\,213 \pm 84$ ans et répartis également des plus jeunes en amont vers les plus vieux en aval. L'analyse du ^3H et de l' ^{14}C a également confirmé l'évolution des eaux souterraines d'un pôle jeune depuis la zone de recharge dans les Appalaches vers un pôle plus ancien en aval de la zone d'étude, proche du fleuve Saint-Laurent avec un pourcentage de mélange évoluant de l'amont vers l'aval.

Les différences d'âges obtenues pour un même puits en fonction de la datation $^3\text{H}/^3\text{He}$ et ^{14}C ainsi que l'enrichissement en $\delta^{18}\text{O}$ met en évidence le mélange entre deux masses d'eau distinctes présentes sur la zone d'étude. La première masse d'eau reflète la recharge moderne de l'aquifère depuis les 100 dernières années. La seconde masse d'eau reflète un période de recharge datant de la dernière grande déglaciation (entre 12 et 9 ka BP).

De nombreux dépassement en Ba, F, Fe et Mn ainsi que la présence en quantité non négligeable de méthane et de saumures ont été observés dans la zone d'étude ainsi que dans toute la vallée du Saint-Laurent. La présence de ces éléments en quantité importante dans les eaux souterraines est due à deux principaux facteurs : (1) la concentration de ces éléments dans la roche au moment de leur formation, principalement durant le Paléozoïque et (2) les processus et contextes hydrogéochimiques actuels favorisant leur libération dans le milieu aqueux. La géologie active de la zone durant le Paléozoïque a permis la remontée de fluides

hydrothermaux chargés en éléments dissous vers la surface. La remontée de ces fluides entrant en contact avec des eaux riches en sulfates et matière organique a permis la précipitation de sulfures (FeS_2 , MnS) dans les zones anoxiques et d'oxydes/carbonates (Fe_2O_3 , MnCO_3) dans les eaux riches en oxygène ainsi que de veines et d'amas de barytine (BaSO_4) et de fluorine (CaF_2). Cela a également permis l'adsorption en grande quantité du fluor dans la structure d'argiles. L'épisode de la Mer de Champlain (12 000 ans BP) est venu déposer une épaisse couche d'argile en aval de la zone d'étude et sur une bande d'environ 30 km. Ces argiles ont entraîné le confinement des aquifères de surface et au roc empêchant ainsi la recharge des aquifères à cet endroit, entraînant une diminution de l'oxygène et favorisant la présence d'une eau au potentiel réducteur. Cela permet donc la mise en solution des oxydes de fer et de manganèse jusque-là présents sous forme solide ainsi qu'une augmentation du pH de l'eau. L'augmentation du pH entraîne ainsi un phénomène de désorption du fluor jusque-là piégé dans les argiles. La corrélation positive entre le Ba et la géologie ainsi que le très faible taux de dissolution de la barytine dans l'eau montrent que la présence de Ba dans l'eau est probablement due au type de géologie rencontrée ainsi qu'au pH et au temps d'interaction entre l'eau et une roche riche en Ba.

Les processus de concentration des éléments dans la roche, bien qu'appuyés par des études scientifiques locales et quelques analyses de roche, restent compliqués à décrire de façon précise pour la zone d'étude. En effet, les études scientifiques portent principalement sur des cas isolés de concentration économique des éléments et les analyses géochimiques de roc à l'échelle de la zone d'étude restent éparses. Les conclusions présentées ici s'appuient sur des modèles généraux et simplifiés. Des analyses isotopiques de roc à l'échelle de la zone d'étude se seraient avérées intéressantes pour venir appuyer ces conjectures. Néanmoins, il semble qu'à l'échelle de la vallée du Saint-Laurent, l'histoire géologique régionale et les nombreux indices présents en dehors de la zone d'étude viennent appuyer ces hypothèses.

L'ensemble de ces résultats a donc permis de caractériser la qualité de l'eau souterraine dans les bassins versant de la rivière Nicolet ainsi que de la partie basse de la rivière Saint-François. Cela a également permis de dresser un portrait de la qualité des eaux sur l'ensemble de la vallée du Saint-Laurent, mettant en lumière l'histoire géologique commune de la région.

Cette étude propose une approche nouvelle et originale de la compréhension des systèmes hydrogéologiques mis en place dans leur contexte géologique historique. Les résultats permettent de caractériser non seulement la qualité naturelle des eaux souterraines de la zone d'étude mais également de mieux comprendre les problèmes liés à la qualité de l'eau souterraines dans la Plate-Forme des Basses-Terres du Saint-Laurent. Une approche similaire pourrait être appliquée sur des terrain géologiques équivalents comme les bassins sédimentaires paléozoïques du Michigan ou du Mississippi ainsi que ceux dont les modèles économiques MVT et SEDEX ont déjà étaient identifiées. Elle pourrait également être appliquée à des contextes géologiques différents tels des contextes volcaniques ou plutoniques en utilisant une approche similaire à condition d'avoir une connaissance suffisante des conditions de mise en place des roches ainsi que des réactions possibles entre l'eau et la roche dans ces différents contextes.

ANNEXE 1 – CARTES (Larocque et al., 2015)

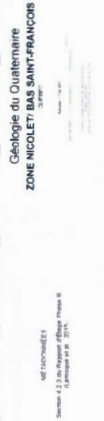
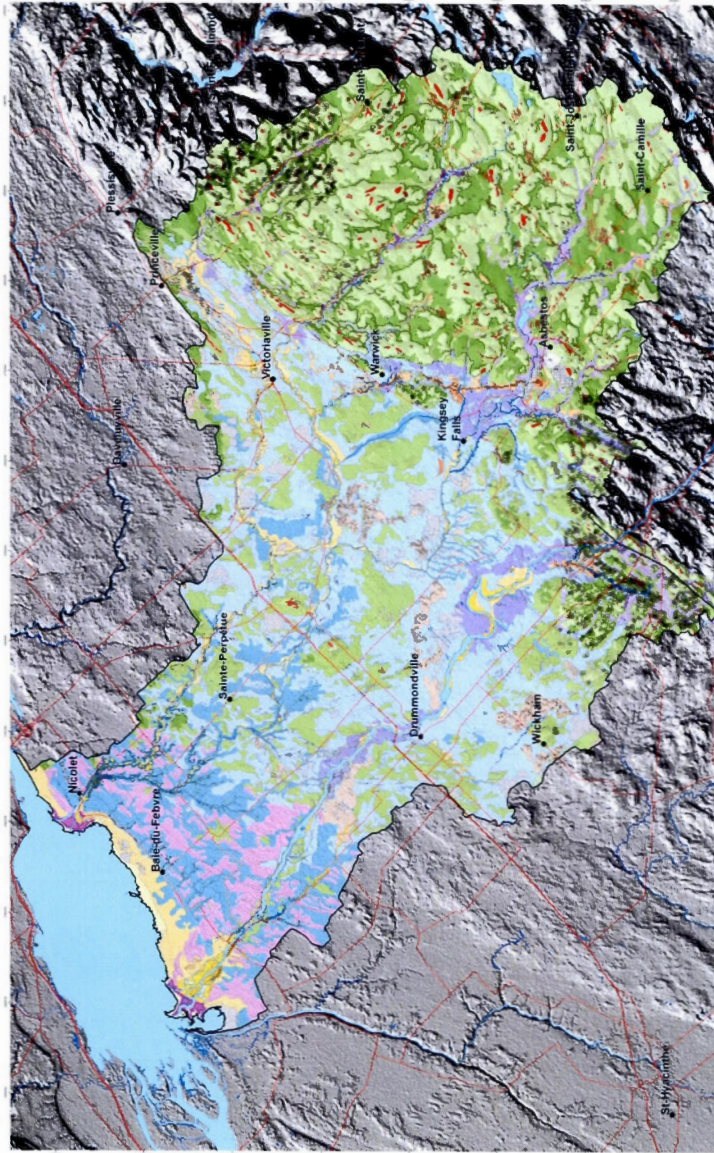


TABLE 1. *Continued*

[illegible]



Pédologie
 ÉLÈNE NICOLET / BAS SAINT-FRANÇOIS

SOC-825 REGISTRATION

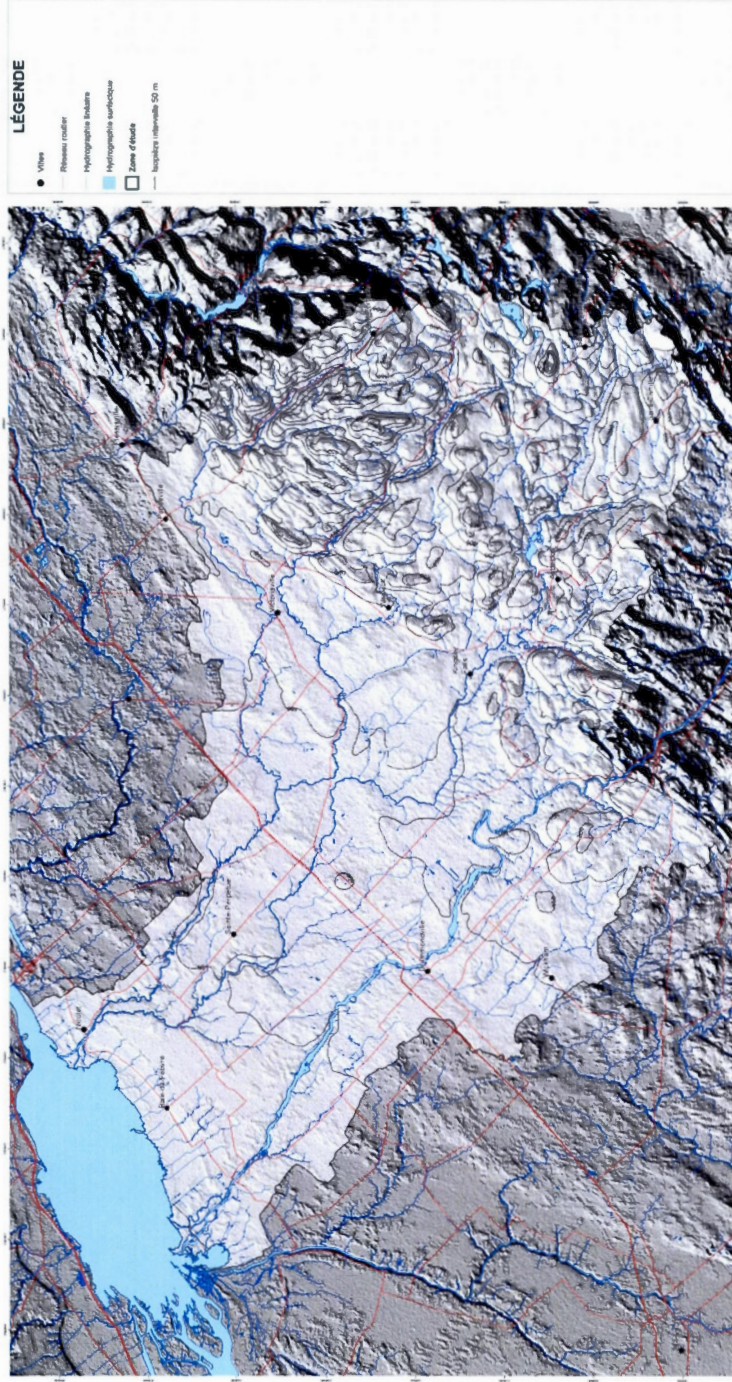
Source(s)
www.hydrocarbon.com
E-mail: info@hydrocarbon.com
Tel: +91 080 2672 2500
Fax: +91 080 2672 2501
Ind de carte: Central Metals Ltd
Packaging: DPE or HDPE 20K

Responsible
Srinivasan
Government of India & Government



«Per tutti i ricercatori che vogliono occuparsi di questi problemi, il libro di P. J. Schmitt è un testo di riferimento. Il libro è scritto in modo molto chiaro e conciso, e fornisce una panoramica completa della ricerca attuale in questo campo. Il libro è anche molto utile per gli studenti che vogliono approfondire la loro conoscenza di questo campo. Il libro è un ottimo testo di riferimento per tutti i ricercatori che vogliono occuparsi di questi problemi».

© 1995 by Blackwell Science Ltd
Journal of Internal Medicine 237: 115-121



**Piezométrie dans le roc
ZONE NICOLET-BAS SAINT-FRANÇOIS**

MÉTÉOROLOGIE



SOURCES INFORMATION

Données : 1970-2000
 Réseau hydrographique : 1970-2000
 Carte géologique : 1970-2000
 Carte topographique : 1970-2000
 Carte administrative : 1970-2000
 Université du Québec à Montréal

Document communiqué en vertu de la Loi sur l'accès à l'information.



● Village
— Réseau routier
— Hydrographie linéaire
— Hydrographie surfacique
— Zone d'étude
Classe d'occupation du sol
Zones urbaines
Zones résidentielles
Zones agricoles
Zones forestières
Zones humides

Source: *Journal of Management Education*, 2006, 30(1), 10-11.
Copyright © 2006 Sage Publications.



Statistik **Mathematische Statistik**
- Vorlesung 1: Grundlagen der Statistik
- Vorlesung 2: Schätztheorie
- Vorlesung 3: Hypothesentests
- Vorlesung 4: Zeitreihenanalyse
- Vorlesung 5: Multivariate Statistik
- Vorlesung 6: Bayes'sche Statistik
- Vorlesung 7: Experimentelle Statistik
- Vorlesung 8: Statistik in der Wirtschaft
- Vorlesung 9: Statistik in der Medizin
- Vorlesung 10: Statistik in der Sozialwissenschaft
- Vorlesung 11: Statistik in der Ingenieurwissenschaft
- Vorlesung 12: Statistik in der Umweltwissenschaft
- Vorlesung 13: Statistik in der Politikwissenschaft
- Vorlesung 14: Statistik in der Rechtswissenschaft
- Vorlesung 15: Statistik in der Pädagogik
- Vorlesung 16: Statistik in der Psychologie
- Vorlesung 17: Statistik in der Biologie
- Vorlesung 18: Statistik in der Chemie
- Vorlesung 19: Statistik in der Physik
- Vorlesung 20: Statistik in der Astronomie
- Vorlesung 21: Statistik in der Geographie
- Vorlesung 22: Statistik in der Geschichte
- Vorlesung 23: Statistik in der Philosophie
- Vorlesung 24: Statistik in der Kunst
- Vorlesung 25: Statistik in der Literatur
- Vorlesung 26: Statistik in der Musik
- Vorlesung 27: Statistik in der Sportwissenschaft
- Vorlesung 28: Statistik in der Gesundheitswissenschaft
- Vorlesung 29: Statistik in der Arbeitswissenschaft
- Vorlesung 30: Statistik in der Wirtschaftsinformatik
- Vorlesung 31: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 32: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 33: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 34: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 35: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 36: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 37: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 38: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 39: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 40: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 41: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 42: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 43: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 44: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 45: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 46: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 47: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 48: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 49: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 50: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 51: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 52: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 53: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 54: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 55: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 56: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 57: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 58: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 59: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 60: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 61: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 62: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 63: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 64: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 65: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 66: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 67: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 68: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 69: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 70: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 71: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 72: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 73: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 74: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 75: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 76: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 77: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 78: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 79: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 80: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 81: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 82: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 83: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 84: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 85: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 86: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 87: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 88: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 89: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 90: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 91: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 92: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 93: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 94: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 95: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 96: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 97: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 98: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 99: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre
- Vorlesung 100: Statistik in der Betriebswirtschaftslehre

[illegible]

ANNEXE 2 – CELLULE D'ÉCHANTILLONNAGE



ANNEXE 3 – PARAMÈTRES ET DONNÉES

Paramètres	Contenant	Conservation	Méthodes d'analyse	Laboratoires d'analyse
Aluminium (Al) Antimoine (Sb) Argent (Ag) Arsenic (As) Baryum (Ba) Béryllium (Be) Bismuth (Bi) Bore (B) Calcium (Ca) Cadmium (Cd) Chrome (Cr) Cobalt (Co) Cuivre (Cu) Étain (Sn) Fer (Fe) Lithium (Li) Magnésium (Mg) Manganèse (Mn) Molybdène (Mo) Nickel (Ni) Potassium (K) Plomb (Pb) Sélénium (Se) Silicium (Si) Sodium (Na) Strontium (Sr) Titane (Ti) Uranium (U) Vanadium (V) Zinc (Zn) Sulfures (exprimés en S ₂)	Polyéthylène 125 ml filtré à 0,45 µm	HNO3 à 4°C	ICP-MS	Maxxam
Alcalinité Totale (en CaCO ₃) pH 4.5	Polyéthylène 125 ml non filtré	à 4°C	Titration (pH 4,5)	
Bromures (Br)			ICP-MS	
Chlorures (Cl)				
Fluorures (F)				
Nitrites + Nitrates (NO ₂ +NO ₃)	Polyéthylène 125 ml filtré à 0,45 µm	H2SO4 à 4°C		
Sulfates (SO ₄)				
Azote ammoniacale (NH ₄)				
P total inorganique (P)				
Gaz rares (Ar à Xe)	Tube cuivre 14 cm ³	Aucune	MAP-215 mass spectrometer	
Isotope du carbone (δ ¹³ C)	Verre brun 1 L	à 4°C	AMS	Beta-Analytic Inc.
Carbone-14 (¹⁴ C)	Verre brun 1 L		AMS	Beta-Analytic Inc.
Tritium (³ H)	Nalgène 1 L		Liquid scintillation counting (LSC)	Université de Waterloo

BIBLIOGRAPHIE

- Aeschbach-Hertig, W., Gleeson, T., 2012. Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nat. Geosci.* 5, 853-861.
- Aeschbach-Hertig, W., Schlosser, P., Stute, M., Simpson, H.J., Ludin, A., Clark, J.F., 1998. A $^3\text{H}/^3\text{He}$ study of groundwater flow in a fractured bedrock aquifer. *Ground Water* 36, 661-670.
- Andrews, J.N., 1985. The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers. *Chem. Geol.* 49, 339-351.
- Appelo C.A.J., Postma, D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition. A.A. Balkema Publishers, Leiden. 598 p.
- Back, W., Hanshaw, B.B., 1970. Comparaison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. *J. Hydrol.*, 10, 330-368.
- Barbecot, F., C. Marlin, E. Gibert, and L. Dever. 2000. Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Appl. Geochem.* 15, 791-805.
- Beaudry, C., 2013. Hydrogéochimie de l'aquifère rocheux régional en Montérégie est, Québec. Mémoire. Institut national de la recherche scientifique (INRS), Quebec, Canada, 196 p. Disponible en ligne: <http://espace.inrs.ca/1363/>
- Benison, K.C., Lowenstein, T.K., 1997, Carbonate-hosted mineralization of the Lower Ordovician Ogdensburg Formation: Evidence for a Paleozoic thermal anomaly in the St. Lawrence lowlands of New York and Ontario in Montenez, I., Shelton, K., and Gregg, J., eds., Basin-wide fluid flow and associated diagenetic patterns: Integrated petrologic, geochemical, and hydrologic considerations: SEPM Special Publication No. 57, 207-218.

- Benson, B.B., Krause, D., 1980. Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. *J. Sol. Chem.* 9, 895-909.
- Bethke, C.M., Marshak, S., 1990, Brine migrations across North America — The plate tectonics of groundwater. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 18, 287-315.
- Bolduc, A.M., Ross, M., 2001. Surficial geology, Lachute-Oka, Québec. Geol Surv Can, Open File 3520.
- Bourque, P.-A., 1997. Planète Terre. Département de géologie et de génie géologique de l'Université Laval (Ed.). Université Laval, Québec.
<http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/intro.ptlplaneteterre.html>.
- Bouvier, L., Pinti, D.L., Trenblay, A., Minarik, W., Roden-Tice, M., 2012. Late Jurassic reactivation of the St. Lawrence rift system, Québec, Canada: evidence from apatite (U-Th)/He dating. Proc. 3rd INQUA-IGCP-567 Inter. Workshop Active Tectonics, Paleoseismology & Archaeoseismology (eds. R. Pérez-López, P.G. Silva, M.A. Rodríguez Pascua, V.H. Garduño-Monroy, G. Suarez and K. Reicherter), pp. 25-28.
- Carignan, J., 1989. Caractérisations isotopiques (C, O, Sr, Pb) et genèse de filons épithermaux associés au rift du Saint-Laurent. Mémoire, Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada. 103 p.
- Carignan, J., Gariépy, C., Hillaire-Marcel, C., 1997. Hydrothermal fluids during Mesozoic reactivation of the St. Lawrence rift system: C, O, Sr and Pb isotopic characterization. *Chem. Geol.* 137, 1-21.
- Carrillo-Rivera, J. J., Cardona, A., Edmunds, W. M., 2002. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosi basin, Mexico. *J. Hydrol.* 261, 24-47.
- Castro, M.C., Goblet, P., 2005. Calculation of Groundwater ages – a Comparative Analysis. *Ground Water* 43, 368-380.

- Castro M.C., Ma L., Hall, C.M., 2009. A Primordial, Solar He-Ne Signature in Crustal Fluids of a Stable Continental Region. *Earth Planet. Sci. Lett.* 279, 174-184.
- Chebotarev, I.I., 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering-1, 2,3. *Geochimi. et Cosmochimi. Acta*, 8, 22-48, 137-170, 198-212.
- Clark, I.D., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, 352 p.
- Cloutier, V., 2004. Origine et évolution géochimique des eaux souterraines du système aquifère des Basses-Laurentides dans les roches sédimentaires paléozoïques des Basses-terres du Saint-Laurent, Québec, Canada, INRS - Centre Eau Terre Environnement, Québec, 402 pp.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Bourque, É., Therrien, R., 2006. Hydrogeochemistry and groundwater origin of the Basses-Laurentides sedimentary rock aquifer system, St. Lawrence Lowlands, Quebec, Canada. *Hydrogeol. J.* 14, 573-590.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *J. of Hydrol.* 353, 294-313.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Therrien, R., 2010. Desalination of a sedimentary rock aquifer system invaded by Pleistocene Champlain Sea water and processes controlling groundwater geochemistry. *Environm. Earth Sci.* 59, 977-994.
- Collins, J.F., Buol, S.W., 1970. Effects of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and/or manganese equilibria. *Soil Sci.* 110, 111-118.
- Cormier, M.C., 2000. Analyse statistique de rapports d'expertise ctq-m200 relevant les dommages structuraux attribuables à la présence de pyrite dans les remblais sous dalles de bâtiments résidentiels. Rapport de fin d'étude. École polytechnique de Montréal, Montréal, Canada. 133 p.

- Cozzarelli, I. M., Bekins, B. A., Baedecker, M.J., Aiken, G.R., Eganhouse, R.P., and Tuccillo, M. E., 2001, Progression of Natural Attenuation Processes at a Crude-Oil Spill Site, I. Geochemical Evolution of the Plume, *J. Contaminant Hydrol.* 53, 369-385.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science.* 133, 1702-1703.
- Davis, J.C., 1986. Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Edmunds, W.M., Cook, J.M., Darling, W.G., Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., Bath, A.H., Morganjones, M. Andrews, J.N., 1987. Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, U.K: a basis for groundwater quality management. *Appl. Geochem.* 2, 251-274.
- Edmunds, W.M., Bath, A.H., Miles, D.L., 1982. Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic Sandstone aquifer. *Geochimi. Cosmochimi. Acta*, 46, 2069-2081.
- Environment Canada. 2012. Canadian climate normals 1961-2010 (http://climat.meteo.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_f.html?simi=5426&autofwd=1).
- Fontes C.H., 1992. Chemical and isotopic constraints on ^{14}C dating of groundwater. *R.E. Taylor, A. Long, R.S. Kra (Eds.), Radiocarbon dating After Four Decades: An Interdisciplinary Perspective*, Springer-Verlag, New York, pp. 242-26.
- Garven, G., Ge, S., Person, M.A., Sverjensky, D.A., 1993, Genesis of stratabound ore deposits in the midcontinent basins of North America. 1. The role of regional groundwater flow. *Am. J. Sci.* 293, 497-568.
- Globensky, Y., 1987. Géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent, Quebec. Ministère des Richesses Naturelles du Quebec 63 (v. MM 85-02). 63p.
- Globensky, Y., 1993. Lexique stratigraphique canadien. Volume V-B: région des Appalaches, des Basses-Terres du Saint-Laurent et des Îles de la Madeleine.

- Ministère de l'Énergie et des Ressources et Direction Générale de l'Exploration géologique et minérale, DV 91e23. 327 p.
- GRIES, 2011. Groupe de recherche interuniversitaire sur les eaux souterraines. Protocole de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine pour le PACES. Juin 2010, 9 p.
- Güler, c., Thyne, G.D., McCray, J.E., Turner, A.K., 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol. J.* 10,455-474.
- Hanshaw, B.B., Back, W., 1979. Major geochemical processes in the evolution of carbonate aquifer system. *J. Hydrol.* 43, 287-312.
- Heemskerk, A.R., Johnson, J., 1998. Tritium analysis: technical procedure 1.0. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Hem, J.D., 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83, 443-50.
- Hem, J.D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply. Paper 2254, Troisième édition.
- Homoncik, S.C., MacDonald, A.M., Heal, K.V., Dochartaigh, B.E.O., Ngwenya, B.T., 2010. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Sci. Total Environ.* 408, 2467-2473.
- Hounslow, A.W., 1995. Water Quality Data: Analysis and Interpretation, Lewis Publisher, Boca Raton, Florida, USA, 397 p.
- IAEA, 2001. International Atomic Energy Agency. GNIP maps and animations. International Atomic Energy Agency, Vienna.
<http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/GNIP/userupdate/Waterloo/index.html>
<http://isohis.iaea.org>. Cited September 2002.

- Ingebritsen, S.E., Sanford, W.E., 1998. Groundwater in Geologic Processes. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 536 p.
- Jébrak, M., Marcoux, E., 2008. Géologie des gîtes minéraux. Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune, Québec, 667 p.,
- Johansson, P.O., Scharp, C., Alveteg, T., Choza, A., 1999. Framework for ground-water protection-the Managua Ground Water System as an example. *Ground Water*. 37 (2), 204–213.
- Kazemi, G.A., Lehr, J.H., Perrochiet, P., 2006. Groundwater Age. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 288 p.
- Kipfer, R., W. Aeschbach-Hertig, F. Peters, M. Stute, 2002. Noble gases in lakes and groundwaters. In *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. Review in *Mineralogy and Geochemistry*, 47, 615-700.
- Klau, W. and Large, D.E., 1980. Submarine exhalative Cu-Pb-Zn deposits, a discussion of their classification and metallogenesis. *Geologische Jahrbuch*, 40, 13-58.
- Kumarapeli, P.S., et V.A Saull. 1966. «The St. Lawrence Valley system: A North American equivalent of the East African Rift Valley system». *Can. J. Earth Sci.* vol. 3, p. 639-658.
- Lacasse, K., 2013. Caractérisation géochimique et isotopique des aquifères du sud-ouest de la Mauricie. *Mémoire*, Université du Québec à Trois-Rivières, 224 p.
- Lamarche, L., Bondue V., Lemelin M.J., Lamothe M., Roy A.G., 2007. Deciphering the Holocene evolution of the St. Lawrence River drainage system using luminescence and radiocarbon dating. *Quat. Geochron.* 2, 155-161.
- Lamothe, M., St-Jacques G., 2014. Géologie du Quaternaire des bassins versant des rivières Nicolet et Saint-François, Québec. Report presented to the MERN, 34 p.

- Lamothe, M., 1989. A new framework for the Pleistocene stratigraphy of the central St. Lawrence Lowland, southern Quebec. *Géographie Phys. Quarter.* 43, 119–129.
- Langmuir, D., 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochimi. Cosmochimi. Acta.* 35, 1023–1045.
- Larocque, M., Gagné S., Tremblay L., Meyzonnat G., 2015. Rapport d'étape Phase III. Projet de connaissance des eaux souterraines de la zone Nicolet et de la partie basse de la zone Saint-François. Rapport en cours de finalisation.
- Lavoie, D., 2008. Appalachian Foreland Basin in Canada, In: *Hsu, K.J., Miall, A.D. (Eds.), Sedimentary Basins of the World*, series ed. *Sedimentary Basins of the World — USA and Canada*, vol. 5. Elsevier, Amsterdam, pp. 65–103.
- Lavoie, D., Rivard, C., Lefebvre, R., Sejourne, S., Theriault, R., Duchesne, M.J., Ahad, J.M.E., Wang, B., Benoit, N., Lamontagne, C., 2013. The Utica Shale and gas play in southern Quebec: geological and hydrogeological syntheses and methodological approaches to groundwater risk evaluation. *Inter. J. Coal Geol.* 126, 77–91.
- Leach, D.L., Sangster, D.F. Kelley, K. D., Large, R. R., Garven, G., Allen, C. R., Gutzmer, J., Walters, S., 2005, Sediment-hosted lead-zinc deposits. A global perspective: *Econ. Geol. 100th Anniversary Volume*, 561–608.
- LECO Corporation, 2007. Carbon and Sulfur Determination – LECO Induction Furnace Instruments. 48 p.
- Li, J., Wang, Y., Xie, X., Su, C., 2012. Hierarchical cluster analysis of arsenic and fluoride enrichments in groundwater from the Datong basin, Northern China. *J. Geochem. Explor.* doi:10.1016/j.gexplo.2012. 05.002.
- Ma, L., Castro, M.C., Hall, C.M., Lohmann, W.M., 2005. Cross-formational flow and salinity sources inferred from a combined study of helium concentrations, isotopic ratios and

- major elements in the Marshall aquifer, southern Michigan. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, Q10004, doi:10.1029/2005GC001010.
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. *Sediment Geol.* 140, 143-175.
- Maclear, L.G.A., Adlem, M., Libala, M.B., 2003. Trend analysis of fluoride concentrations in surface water and groundwater: 2000–2003. Coelga Devel. Co, Report 258047/6.
- Mahlknecht, J., Steinich, B., Leon, I. N., 2004. Groundwater chemistry and mass transfers in the independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and massbalance models. *Environ. Geol.* 45, 781–795.
- Marimon, M.P.C., Roisenberg, A., Suhogusoff A.V., Viero A.P., 2012. Hydrogeochemistry and statistical analysis applied to understand fluoride provenance in the Guarani Aquifer System, Southern Brazil. *Environ. Geochem. Health.* 35, 391-403.
- Matsuda, J., Matsumoto, T., Sunino, H., Nagao, K., Yamamoto, J., Miura, Y., Kaneoka, I., Takahata, N., Sano, Y., 2002. The $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio of the new internal He Standard of Japan (HESJ). *Geochem. J.* 36, 191-195.
- Mazor, E., 1991. Applied chemical and isotopic groundwater hydrology. Open University Press, Great Britain.
- McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Safiullah, S., Thirlwall, M.F., 2001. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour. Res.* 37, 109-17.
- McCormack, R. 1983. Étude hydrogéologique de la rive nord du fleuve Saint-Laurent. Ministère de l'Environnement, Direction générale des inventaires et de la recherche, Service des eaux souterraines. Québec, 412 p + 11 cartes.

- McCormack, R., 1982. Étude hydrogéologique – Bassin versant de la rivière Chaudière. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction générale des inventaires et de la recherche, Québec, 204 p.
- McCormack, R., 1981. Étude hydrogéologique du Bassin versant de la Châteauguay. Rapport E.F.-2, Ministère de l'Environnement du Québec, 170 p.
- McCormack, R., 1980. Étude hydrogéologique du bassin versant de la Richelieu, Direction générale des inventaires et de la recherche, Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec, Québec.
- MDDEP, 2009. Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs. Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines. <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/souterraines/programmes/acquisition-connaissance.htm>
- Mendenhall, W.C., Dole, R.B., Stabler, Herman, 1916. Ground water in San Joaquin Valley, California: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 398, 310 p.
- Meyzonnat, G., Larocque M., Barbecot, F., Gagné, S., Pinti, D.L., submitted. Using hydrogeochemical data to assess vulnerability of a regional scale fractured bedrock aquifer. Submitted to *Environ. Earth Sci.*
- Morgan, J.J., Stumm, W., 1965. The role of multivalent metal oxides in limnological transformations, as exemplified by iron and manganese. In: Jaag O, editor. Proceedings of the Second International Conference, August 1964, Tokyo. Advances in Water Pollution Research, Pergamon Press. pp. 103-31.
- Münnich, K.O., Vogel, J.C, 1959, Altersbestimmung von Siisswasser-Kalkablagerungen. *Naturwissenschaften*. 46, 168-169.
- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P., Rahman, M., 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* 395, 338.

- Ohle, E.L., 1959. Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley type. *Econ. Geol.* 54, 769-789.
- Ozima, M., Podosek, F.A., 1983. Noble Gas Geochemistry. Cambridge University Press, Cambridge. 367 p.
- Pacheco, F.A.L., 1998. Application of correspondence analysis in the assessment of groundwater chemistry. *Math. Geol.* 30, 129-161.
- Paradis, S., Lavoie, D., 1996. Multiple-stage diagenetic alteration and fluid history of Ordovician carbonate-hosted barite mineralization, southern Quebec Appalachians: *Sediment. Geol.* 107, 121-139.
- Paralta, E., Ribeiro, L., 2001. Stochastic modeling and probabilistic risk maps of nitrate pollution in the vicinities of Beja (Alentejo, South Portugal). In Paper presented at 3rd International Conference on Future Groundwater Resources at Risk, Lisbon.
- Paré, D., 1981a. Étude hydrogéologique du bassin versant de la rivière Nicolet, Direction générale des inventaires et de la recherche, Ministère des l'environnement, Gouvernement du Québec, 114 p.
- Paré, D., 1981b. Étude hydrogéologique du bassin versant de la rivière Bécancour, Direction générale des inventaires et de la recherche, Ministère des l'environnement, Gouvernement du Québec, 80 p.
- Paré, D., 1978. Étude hydrogéologique du bassin de la Yamaska, Direction générale des eaux, Ministère des Richesses Naturelles, Gouvernement du Québec, 50p.
- Parent, M., Occhietti, S. 1988. Late Wisconsinian deglaciation and Champlain Sea invasion in the St. Lawrence Valley, Québec. *Géographie physique et Quaternaire*, 42(3),215-246.

- Patriarche, D., Castro M.C., Goblet P., 2004. Large-scale hydraulic conductivities inferred from three dimensional groundwater flow and 4He transport modeling in the Carrizo aquifer. Texas, *J. Geophys. Res.*, **109**(B11), B11202, doi:10.1029/2004JB003173.
- Pinti, D.L., Sophie R., Diogo B., Floriane M., Moritz A., Larocque M., Gélinas Y., Lefebvre R., Hélie J.F., Valadez A., 2014. ²²²Rn activity in groundwater of the St. Lawrence Lowlands, Quebec, eastern Canada: relation with local geology and health hazard, *J. Env. Radioactiv.*, 136. 1-12.
- Pinti, D.L., Gélinas, Y., Larocque, M., Barnette, D., Retailleau, S., Moritz, A., Hélie, J.F., Lefebvre, R., 2013. Concentrations, sources et mécanismes de migration préférentielle des gaz d'origine naturelle (méthane, hélium, radon) dans les eaux souterraines des Basses- Terres du Saint-Laurent. Strategic Environmental Evaluation Committee on Shale Gas. Report E3-9, 104 p. Available at: http://ees-gazdeschiste.gouv.qc.ca/wordpress/wp-content/uploads/2013/11/Rapportetude-E3-9_Geotop-UQAM.pdf (in French).
- Pinti, D.L., B  land-Otis, C., Tremblay, A., Castro, M.C., Hall, C.M., Marcil, J.-S., Lavoie, J.-Y., Lapointe, R., 2011. Fossil brines preserved in the St-Lawrence Lowlands, Quebec, Canada as revealed by their chemistry and noble gas isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4228-4243.
- Plummer, L.N., Vacher, H.L., Mackenzie, F.T., Bricker, O.P., Land, L.S., 1976. Hydrogeochemistry of Bermuda: A case history of ground-water diagenesis of biocalcarenes. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87, 1301-1316.
- Poreda, R.J., Cerling, T.E., Solomon, D.K., 1988, Tritium and helium isotopes as hydrologic tracers in a shallow unconfined aquifer. *J. Hydrol.* 103, p. 1-9.
- Riggs, H.C., 1968. Hydrologic Analysis and Interpretation - Chapter A 1: Some statistical tools in hydrology. Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, Chapter A 1: 44.

- Sano, Y., Fischer T., 2013. The analysis and Interpretation of Noble Gases in Modern Hydrothermal Systems. In P. Burnard (ed.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers, Advances in Isotope Geochemistry*, 249-317.
- Sano, Y., Tokutake, T. and Takahata, N., 2008. Accurate measurement of atmospheric helium isotopes. *Anal. Sci.* 24, 521-525.
- Santé Canada, 2012. Guidelines for Canadian drinking water quality: summary table. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/guide/index-eng.php>
- Sassano, G.P., Schrijver, K., 1989. Framboidal pyrite early-diagenetic, late-diagenetic and hydrothermal Occurrences from the Acton Vale Quarry, Cambro-Ordovician, Qc., *American Journal of Sc.* (289), 2, 167-179.
- Savenko, A.V., 2001. Interaction between clay minerals and fluoride-containing solutions. *Water Resour. Res.* 28, 274-277.
- Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C., Munnich, K.O., 1989. Tritogenic ^3He in shallow groundwaters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 94, 245-256.
- Schlosser P., Stute, M., Dorr, H., Sonntag, C., Munnich, K.O., 1988. Tritium/ ^3He dating of shallow groundwater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 353-362.
- SIGEOM, 2014. Système d'informations g omini res. Carte interactive de la géochimie du roc. Ministère des Ressources Naturelles du Québec.
http://sigiom.mrn.gouv.qc.ca/signet/classes/I1108_afchCarteIntr?l=f
- Simard, G., 1977. Carbon 14 and tritium measurements of groundwaters in the Eaton River Basin and in the Mirabel area, Québec. *Can. J. Earth Sci.* 14, 2325-2338.
- Simler, R., 2013. Logiciel Diagramme. <http://www.lha.univ-avignon.fr/LHA-Logiciels.htm>

- Smith, S.P., Kennedy, B.M., 1983. The solubility of noble gases in water and NaCl brine. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 47, 503-515.
- Solomon, D., Poreda, R., Cook, P., Hunt, A., 1995. Site characterization using $3\text{H}/3\text{He}$ ground-water ages, Cape Cod, MA. *Ground Water.* 33, 988-996.
- Solomon, D.K., Schiff, S.L., Poreda, R.J., Clarke, W.B., 1993. A validation of the $3\text{H}/3\text{He}$ method for determining groundwater recharge, *Water Resour. Res.*, 29, 2951-2962.
- Sverjenski, D.A., Garven, G., 1992. Tracing great fluid migrations. *Nature*, 356, 481-482.
- Takaoka, N., Mizutani, Y., 1987. Tritiogenic 3He in groundwater in Takaoka. *Earth Planet. Sci. Lett.* 85, 74-78.
- Tolstikhin, N., I.L. Kamenskiy. 1969. Determination of ground-water ages by T- 3He method.. *Geochemistry International.*, 6, 810-811.
- Torgersen, T., Top, Z., Clarke, W.B., Jenkins, W.J., Broecker, W.S., 1977. A new method for physical limnology-tritium-helium-3 ages-results for Lakes Erie, Huron, and Ontario. *Limnol. Oceanogr.* 22, 181-193.
- Tóth, J., 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys. Res.* 68(16), 4795-4812.
- Tremblay, A., Roden-Tice, M.K., Brandt, J.A., Megan, T.W., 2013. Mesozoic fault reactivation along the St. Lawrence rift system, Eastern Canada: thermochronologic evidence from apatite fission-track dating. *Geol. Soc. Am. Bull.* 125, 794-810.
- Tremblay, A., Long, B., Massé, M., 2003. Supracrustal faults of the St. Lawrence rift system, Québec: kinematics and geometry as revealed by field mapping and marine seismic reflection data. *Tectonophysics* 369, 231-252.

- Trottier, J., Brown A.C., Gauthier, M. 1991. An Ordovician rift environment for the Memphremagog polymetallic massive sulphide deposit, Appalachian Ophiolite Belt, Quebec. *Can. J. Earth Sci.* 28, 1887-1904.
- United Nations Environment Programme (UNEP), 2003. Groundwater and its susceptibility to degradation: A global assessment of the problem and options for management, ISBN: 92-807-2297-2. 140 p.
- Weise, S., Moser, H., 1987. Groundwater dating with helium isotopes. *Techniques in Water Resource Development*. IAEA, Wien, pp. 105-126.
- Weiss, R.F., 1968. Piggybacks sampler for dissolved gas studies on sealed water tubes. *Deep Sea Res.* 15, 695-699.